

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ЯЩЕНКО ОЛЬГА ВАСИЛІВНА**

УДК 676.16.022.6.034+676.166.6+  
676.2+ 620.3

**ДИСЕРТАЦІЯ**  
**РЕСУРСООЩАДНА ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ**  
**НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ**

05.17.06 – Технологія полімерних і композиційних матеріалів

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

\_\_\_\_\_ О.В. Ященко

Науковий керівник Барбаш Валерій Анатолійович, к.х.н., професор

Київ – 2021

## АНОТАЦІЯ

*Яценко О. В.* Ресурсоощадна технологія одержання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.06 – «Технологія полімерних і композиційних матеріалів» – Національний технічний університет України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського», Київ, 2021.

Для розвитку національної економіки держави необхідно створювати імпортозамінні виробництва сировинної бази і кінцевої продукції на вітчизняних підприємствах, зокрема целюлозно-паперової, хімічної та фармацевтичної промисловостей. У світовій практиці для виробництва багатьох товарів виробничого і побутового призначення як вихідна сировина застосовується целюлоза, яка є найбільш поширеним у світі природним полімером. Основним джерелом для виробництва целюлози у світі є деревина. Для країн, які не мають великих запасів вільної деревини, в тому числі і для України, актуальною проблемою залишається пошук альтернативних джерел одержання целюлози, до яких відноситься недеревна рослинна сировина (НДРС). НДРС відноситься до щорічно поновлювальної волокнистої сировини, яка має низьку вартість у порівнянні із деревиною. Аналіз літературних джерел і проведені дослідження показали можливість одержання із НДРС целюлози, придатної для використання у різних галузях промисловості. Перспективним напрямом використання целюлози є одержання наноцелюлози, яка може бути використана як нановнювач та зміцнююча добавка у виробництві різних видів продукції і має суттєві переваги перед об'ємними волокнами, зокрема: більш високі значення міцності, щільності, прозорості, здатність утворювати плівки.

Аналіз сучасних джерел показав можливість та високу перспективність використання недеревної рослинної сировини для одержання

органосольвентної целюлози та наноцелюлози на її основі, за рахунок її швидкої відновлюваності, розповсюдженості та низької вартості.

Мета дослідження полягає у розробці нової ресурсощадної технології одержання целюлози і наноцелюлози із недеревної рослинної сировини та композиційних матеріалів на їх основі.

У відповідності з поставленою метою вирішувались такі основні задачі:

- одержати із вітчизняної рослинної сировини целюлозу органосольвентними способами делігніфікації;
- встановити закономірності впливу основних технологічних факторів процесу гідролізу органосольвентної целюлози із стебел і волокон вітчизняної НДРС (концентрації кислоти, температури, тривалості) на показники якості наноцелюлози;
- розробити експериментально-статистичні моделі досліджених процесів одержання наноцелюлози та здійснити пошук ефективних значень технологічних параметрів цих процесів;
- розробити технологію одержання композиційних матеріалів на основі наноцелюлози із стебел і волокон вітчизняної НДРС.

Показано, що в світовій ЦПП основною сировиною для одержання целюлози, придатної для перероблення на наноматеріали, є деревина, запаси і приріст якої не можуть забезпечити зростаючі потреби виробництва, особливо для країн, які мають обмежені запаси вільної деревини, зокрема для України. Тому розробка та впровадження нових технологічних схем одержання целюлози для подальшого хімічного перероблення з недеревної рослинної сировини є актуальною науково-практичною задачею.

У світовій практиці целюлозно-паперової промисловості (ЦПП) основними способами одержання целюлози є сульфатний і сульфітний методи делігніфікації рослинної сировини, які забруднюють довкілля шкідливими сірко- і хлорвмісними речовинами. Тому у роботі одержання целюлози із НДРС проводили екологічно більш безпечними органосольвентними способами делігніфікації у середовищі ізобутиловий спирт — КОН — каталізатор та з

використанням суміші оцтової кислоти і пероксиду водню. На основі проведених досліджень встановлено, що процес делігніфікації пшеничної соломи в системі ізобутанол – вода – КОН – каталізатор (антрахінон або гідразин) дозволяє одержати целюлозу, яка за основними фізико-механічними показниками не поступається сульфітній і сульфатній целюлозі із деревини та може розглядатися як альтернативна сировина для виробництва картонно-паперової продукції і подальшого хімічного перероблення. Варіння целюлози в середовищі ізобутанолу є екологічно безпечним і не потребує складної системи регенерації хімікатів, оскільки верхній шар чорного щолоку містить органічний розчинник, який можливо використовувати в наступному варінні, а нижній водяний шар, який містить в собі основну кількість розчинених мінеральних та органічних речовин рослинної сировини (лігнін, екстрактивні речовини, геміцелюлози), можливо використовувати як мінеральні добрива. Наявність сполук калію за рахунок КОН та азоту за рахунок гідразину сприяє підвищенню агрохімічної ефективності таких мінеральних добрив. Показано, що проведення делігніфікації у середовищі ізобутиловий спирт — КОН з використанням гідразину як каталізатору призводить до одержання солом'яної целюлози з меншим вмістом лігніну і високим виходом у порівнянні з системою варіння з каталізатором антрахіноном.

Встановлено, що проведення попередньої лужної обробки рослинної сировини 5 % розчином NaOH за температури  $(97 \pm 2)^\circ\text{C}$  і гідромодуля 10:1 впродовж 90 хв. призводить до видалення понад 50 % лігніну та близько 80 % мінеральних речовин із рослинної сировини, що сприяє подальшій ефективній делігніфікації в процесі окисно-органосольвентного варіння. Проведення органосольвентного варіння в суміші пероцтової кислоти протягом 180 хв дає змогу отримувати целюлозу з мінімальним вмістом лігніну від 0,9 % до 0,61 % та мінеральних речовин від 0,2 % до 0,09 %, яка придатна для подальшого одержання з неї наноцелюлози.

Досліджено схему одержання органосольвентної целюлози із волокон льону з подальшою її лужною обробкою. Встановлено, що вилучення

нецелюлозних компонентів з волокон льону закономірно збільшується з підвищенням тривалості варіння, зокрема вміст золи та лігніну зменшується на 90 % у порівнянні з вмістом у вихідній сировині за варіння впродовж 240 хв. Подальша лужна обробка органосольвентної лляної целюлози 20 % - вим розчином NaOH сприяє видаленню залишкового вмісту лігніну та мінеральних речовин, а отримана целюлоза може використовуватися для одержання наноцелюлози.

Доведено, що процес обробки волокон кенафу пероксидом водню у середовищі «оцтова кислота - вода» у присутності сірчанокислового каталізатору характеризується меншою ефективністю вилучення лігніну із рослинної сировини у порівнянні з процесом варіння в розчині пероцтової кислоти.

Виявлено вплив лужного облагородження на показники органосольвентної целюлози із кенафу під дією розчинів NaOH різної концентрації. Встановлено, що вміст залишкового лігніну у целюлозі на порядок нижчий у випадку використання розчину NaOH концентрації 20 %, ніж у випадку використання розчину NaOH концентрації 5%. Розчин NaOH концентрації 20 % майже в 3 рази більш ефективно вилучає мінеральні речовини в органосольвентній кенафівій целюлозі у порівнянні з дією розчину NaOH концентрації 5%.

Доведено, що механохімічним способом обробки сульфатної хвойної вибіленої целюлози в процесі механічного розмелювання, проведення кислотного гідролізу та обробки наноцелюлози ультразвуком отримано наноцелюлозні плівки, які характеризуються прозорістю до 78 % у видимому спектральному діапазоні, високими значеннями модуля Юнга до 8,8 ГПа і міцності на розрив до 88 МПа.

Досліджено вплив основних технологічних параметрів процесів обробки органосольвентної целюлози із НДРС на показники наноцелюлози. Встановлено залежності показників якості наноцелюлози (щільності, товщини, прозорості, фізико-механічних показників) від основних технологічних параметрів: температури, тривалості гідролізу та обробки ультразвуком, концентрації сульфатної кислоти. З метою визначення показників якості

органосольвентної целюлози та наноцелюлози проведено ряд хімічних та інструментальних методів аналізу. Аналіз хімічного складу недеревної рослинної сировини показав доцільність її використання як джерела целюлози. Методом скануючої електронної мікроскопії підтвердили зменшення розмірів клітин волокон рослинної сировини та целюлози в результаті їх термохімічної обробки. Рентгеноструктурні спектри вихідної сировини, целюлози та наноцелюлози вказують на ріст індексу кристалічності матеріалу з кожною подальшою стадією термохімічної обробки.

Для встановлення розмірів отриманих зразків наноцелюлози проведено трансмісійну електронну мікроскопію (ТЕМ) та атомно-силову мікроскопію, які підтвердили одержання наночастинок розміром в межах від 10 до 60 нм. Досліджено характеристики отриманих зразків наноцелюлози методами рентгеноструктурного і термічного аналізу, ІЧ Фур'є-спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії, атомно-силової мікроскопії і ТЕМ, динамічного розсіювання світла.

Одержано композиційні матеріали на основі наноцелюлози із НДРС. Нанесення наноцелюлози з витратою 5 г/м<sup>2</sup> на поверхню паперу і картону підвищує показник опору площинному стисканню гофрованого зразка паперу на 34 %, що на 15 % більше, ніж вимоги стандарту. Виявлено позитивний вплив наноцелюлози як зміцнюючої добавки на фізико-механічні показники офсетного паперу, картону тарного і картону для плоских шарів гофркартону за рахунок утворення додаткових водневих зв'язків між гідроксильними групами макромолекул волокон целюлози і частинок наноцелюлози із НДРС.

Встановлено, що використання 0,1 % наноцелюлози від маси цементного тіста зменшує кількість води, яка необхідна для замішування на 17 %, і прискорює процес тверднення, що призводить до збільшення міцності на стик цементних зразків на 37,0 % і дозволяє застосовувати наноцелюлозу у складі тампонажних цементів та ремонтних сумішей.

Ключові слова: недеревна рослинна сировина, органосольвентне варіння, целюлоза, наноцелюлоза, композиційний матеріал, папір, картон, цемент

## SUMMARY

Yashchenko O.V. Resource-saving technology for nanocellulose production from non-wood plant raw materials. - Qualification scientific work as the manuscript.

Thesis for a degree of Candidate of Engineering in specialty 05.17.06 - «Technology of polymeric and composite materials» - National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute», Kyiv, 2021.

For the development of the national economy of the state, it is necessary to create import-substitution production of raw materials source and final products at domestic enterprises, in particular the pulp-and-paper, chemical and pharmaceutical industries.

In the world practice, as initial raw material for the production of many goods for industrial and household purpose, used cellulose, which is the natural polymer, most widespread in the world. Wood is the main source of cellulose production in the world. For countries which have no large reserves of free wood, including Ukraine, the urgent problem remains finding alternative sources cellulose production, to which non-wood plant raw materials belong (NWPRM). The promising direction of use of cellulose is producing of nanocellulose, which has significant advantages over textured fibers, in particular: higher values of durability, density, transparency, the ability to form films, and can be used as a filler and a reinforcing additive in the production of different types of products.

The analysis of modern sources showed the possibility and high potential of using non-wood plant raw materials for produce organosolv cellulose and nanocellulose based on it, due to its fast reproducibility, distribution and low cost.

The purpose of the study is development of new resource-saving technologies for the production of cellulose and nanocellulose from non-wood plant raw materials and composite materials based on them.

According to a goal, such main objectives were solved:

- to obtain the cellulose from the native plant raw materials, environmentally safer organosolv methods of delignification;

- to establish regularities of influence of the main technology factors of the process of obtaining nanocellulose from the stems and fibers of native NWPRM on its quality index;

- to develop experimentally statistical models of the studied processes of nanocellulose production and to search for optimal values of technological parameters of these processes;

- to develop technologies of production of composite materials based on nanocellulose from stems and fibers of native NWPRM.

It is shown, in the world PPI, the main raw material for the production of cellulose, suitable for nanomaterial processing is wood, reserves and growth of which cannot provide the growing production needs, especially for countries which have limited reserves of free wood, in particular for Ukraine. Therefore, the development and introduction of new technological schemes for the production of cellulose, for subsequent chemical processing, from non-wood plant raw materials, such as wheat straw and silver grass stems, flax and ambari fibers is an urgent scientific and practical problem.

In the world practice of the pulp and paper industry (PPI), the main methods for the production of cellulose are sulfate and sulfite methods of delignification of plant raw materials that pollute the environment with harmful sulph- and chloride-bearing wastes. Therefore, in the process of producing cellulose from NWPRM, carried out ecologically safer organosolv methods of delignification in isobutyl alcohol media - KOH – accelerator, and using a mixture of acetic acid and hydrogen peroxide. Through the conducted researches it is established that the process of delignification of wheat straw in the system isobutanol - water - KOH - accelerator (anthraquinone or hydrazine) allows to receive cellulose, which is not inferior to the wood sulfite and sulfate cellulose by the basic physical and mechanical indicators and may be seen as alternative raw materials for the production of cardboard and paper products and subsequent chemical processing. Cellulose pulping in isobutanol media is environmentally friendly and does not require a chemical regeneration complex system, because the top layer of black alkaline solution contains of organic



solvent that can be used in the next pulping, and the lower water layer, which contains the bulk of soluble mineral and organic matter of plant raw materials (lignin, extractives, hemicelluloses) can be used as mineral fertilizers. Existence of potassium compounds due to KOH and nitrogen due to hydrazine, contributes to the agrochemical efficiency of such mineral fertilizers. It is shown that the delignification in isobutyl alcohol media - KOH using hydrazine as a accelerator, results in straw cellulose with less lignin content and higher yield compared to the anthraquinone catalyst pulping system.

It was found, that pre-alkaline treatment of plant raw materials with 5% NaOH solution at a temperature of  $(97 \pm 2) ^\circ\text{C}$  and a 10: 1 duty for 90 min. leads to the removal more than 50% of lignin and about 80% of minerals from plant materials, that assist to the subsequent effective delignification in the process of oxi-organosolv pulping. Organosolv pulping in a mixture of peracetic acid for 180 min allows to obtain cellulose with a minimum content of lignin (up to 0.61%) and minerals (up to 0.09%), which is suitable for subsequent production of nanocellulose from it.

It was investigated the scheme of obtaining organosolv cellulose from flax fibers with its subsequent alkaline treatment. It was found that the removal of non-cellulosic components from flax fibers appropriately increase due to elevation the duration of pulping, in particular ash and lignin content decreases by 90% compared to the content in raw materials for pulping for 240 minutes. Subsequent alkaline treatment of organosolv flax cellulose with 20% NaOH solution promotes removing the residual content of lignin and minerals, and the derived cellulose can be used to obtain nanocellulose.

It is proved that the process of ambari fibers treatment with hydrogen peroxide in the media "acetic acid - water" in the presence of sulfuric acid accelerator is characterized by lower efficiency of extraction of lignin from plant raw materials, in comparison with the process of pulping in a solution of peracetic acid.

It has been revealed the effect of alkaline enrichment on the indicators of ambari organosolv cellulose under the influence of NaOH solutions of different concentration. It was found, that the content of residual lignin in the case of using of

NaOH solution with concentration of 20% is sequence lower, than using of NaOH solution with concentration of 5%. NaOH solution with concentration of 20% is almost 3 times more effectively removes the residual content of minerals in organosolv ambari cellulose, compared with the action of NaOH solution with concentration of 5%.

It is proved, that the mechanochemical method of treatment of sulfate, coniferous, bleached cellulose, in the process of mechanical milling, acid hydrolysis and nanocellulose treatment by ultrasound obtained nanocellulose films, characterized by transparency up to 78% in the visible spectral range, high performance of Young's module by 8,8 hPa and a tensile strength up to 88 mPa.

It was investigated the influence of the basic technological parameters of the processes of NWPRM organosolv cellulose processing on the nanocellulose parameters. It were established, dependences of the quality indicators of nanocellulose (density, thickness, transparency, physical and mechanical parameters) of the main technological parameters: temperature, duration of hydrolysis and ultrasound treatment, concentration of sulfuric acid. In order to determine the quality indicators of organosolv cellulose and nanocellulose, a number of chemical and instrumental methods of analysis were performed. Analysis of the chemical composition of non-wood plant raw material showed the feasibility of using it as a source of cellulose. Images of scanning electron microscopy confirmed the size loss of stems and fibers of plant raw materials and cellulose as a result of their thermochemical treatment. The X-ray spectra of the feedstock, cellulose and nanocellulose indicate an increase in the crystallinity index of the material with each subsequent step of thermochemical treatment.

Transmission electron microscopy and atomic force microscopy were performed to determine the size of obtained nanocellulose samples. Analysis of the study of nanocellulose solutions from the investigated representatives of NWPRM, confirmed the receipt of nanoparticles of material in size 16 - 40 nm. It were investigated characteristics of nanostructured cellulose by X-ray and thermal

analysis, FTIR spectroscopy, scanning electron microscopy, atomic force microscopy and TEM, dynamic light scattering.

It were obtained nanocellulose-based composites from NWPRM. The use of nanocellulose on the surface of paper and cardboard has shown, that the application of 5g/m<sup>2</sup> of nanocellulose, the resistance of corrugated paper to flat compression increases by 34%, that is 15% more than the standard requirements. It was found the positive effect of nanocellulose as solidify additive to the composition of offset paper, container board and cardboard for flat corrugated cardboard layers due to the formation of additional hydrogen bonds between cellulose fibers and nanocellulose particles from NWPRM. It is found that the use of 0.1% nanocellulose by weight of cement paste reduces the amount of water needed to knead the cement paste y by 17%, and accelerates the curing process, which leads to an increase in the strength of the joint of cement samples by 37,0% and allows the use of nanocellulose in composition of cement slurries and repair mixtures.

Keywords: non-wood plant raw materials, organosolv pulping, cellulose, nanocellulose, composite material, paper, cardboard, cement.

## Список публікацій здобувача:

### Статті у наукових фахових виданнях:

1. V. Barbash, **O. Yashchenko**, S. Alushkin, A. Kondratyuk, O. Posudievsky, V. Koshechko, Effect of mechanochemical treatment of cellulose on characteristics of nanocellulose films. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11:410, DOI: 10.1186/s11671-016-1632-1.
2. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.**, Shniruk O.M. Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12:241
3. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.**, Opolsky V.O. Effect of hydrolysis conditions of organosolv pulp from kenaf fibers on the physicochemical properties of the obtained nanocellulose. *Theoretical and experimental chemistry*, 2018, Vol. 54, No. 3, pp. 193 – 198.
4. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.**, Vasylieva O.A. Preparation and Properties of Nanocellulose from *Miscanthus x giganteus*. *Journal of Nanomaterials*, vol. 2019, Article ID 3241968, 8 pages, 2019.
5. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.** Preparation, Properties and Application of *Miscanthus* Nanocellulose as Coating Layer. in Book: *Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019)*, Springer Proceedings Phys., v. 240, Chapter 19, p. 1-8. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-1742-6\\_19](https://doi.org/10.1007/978-981-15-1742-6_19)
6. V. Barbash, **O. Yashchenko**. Preparation and application of nanocellulose from non-wood plants to improve the quality of paper and cardboard. *Applied Nanoscience. наукове фахове видання іноземних держав, наукометрична база Scopus* – 2020. №1, p. 1-12, doi:10.1007/s13204-019-01242-8
7. **O. Yashchenko**. Use of biomass for a development of nanocellulose-based biodegradable flexible thin film thermoelectric material / [N. Klochko, V. Barbash, K. Klepikova та ін.]. // *Solar Energy*. – 2020. – №201. – С. 21–27.

8. Барбаш В. А., **Ященко О. В.** Одержання солом'яної целюлози у системі ізобутанолу — гідразину — КОН. Technology audit and production reserves, 2014 - № 6/5 (20), - С. 17 – 20

9. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.** Obtaining of straw pulp in isobutanol medium. Наукові вісті НТУУ «КПІ» 2015 - № 6, - с. 80 – 86

10. Barbash V.A, **Yashchenko O.**, Kedrovskaya A. Preparation and properties of nanocellulose from peracetic flax pulp// Journal of Scientific Research and Reports, 2017, 16(1), p. 1 – 10

11. Barbash V. A., **Yashchenko O. V.**, Vasylyeva O. A. Preparation and application of nanocellulose from Miscanthus x giganteus to improve the quality of paper for bags/ SN Applied Sciences (2020) 2:727.

12. Barbash V., Yashchenko O. Preparation, properties and use of nanocellulose from non-wood plant materials/ Chapter in the book "Novel Nanomaterials" edited by Dr. Karthikeyan Krishnamoorthy, IntechOpen, October 27th 2020, pp. 1-23, DOI:10.5772/intechopen.94272.

13. Starokadomsky D, Barbash V, Reshetnyk M, Starokadomska A, Kokhtych L, Shulga S, **Yashchenko O.** Resistance and strength of bio-compatible epoxy-cellulose composites, as a function of concentration and dispersity of cellulose filler/ Biomed J Sci & Tech Res 31(3)-2020. pp. 24211 - 24218, BJSTR. MS.ID.005103.

### **Патенти на корисну модель**

14. Барбаш В.А., **Ященко О. В.** Спосіб одержання ВНФ (ізобутиловий спирт – КОН – гідразин). Патент на корисну модель № 97531. – Опубл. 25.03.2015 р. Заявник – Барбаш В.А., Ященко О. В.

15. Барбаш В.А., **Ященко О. В.**, Алушкін С. А., Спосіб отримання наноцелюлози. Патент на корисну модель № 108548. – Опубл. 25.07.2016 р.

16. Барбаш В.А., **Ященко О.В.**, Васильєва О.А. Спосіб поверхневої обробки паперу і картону. Патент України на корисну модель № 139535, опубліковано 10.01.2020

17. Барбаш В.А., **Ященко О.В.** Спосіб отримання целюлози Патент № 142602 опубліковано 25.06.2020

18. Барбаш В. А., **Ященко О. В.** Спосіб отримання nanoцелюлози із недеревної рослинної сировини. Патент України на корисну модель № 139536, опубліковано 10.01.2020.

**Тези доповідей в збірках матеріалів конференцій:**

19. Ковальчук В. О. **Ященко О. В.**, Барбаш В. А., Шнирук О.М. Композиційні матеріали на основі nanoцелюлози// Збірка матеріалів Х Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали» (2017 р.). с. 75-76.

20. **Ященко О.В.**, Флейшер Г.Ю., Барбаш В.А., Дослідження впливу nanoцелюлози на властивості цементу// Збірка матеріалів ХІ Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали» (квітень 2018 р.). Укладачі: Мельник Л.І., Сікорський О.О. - 125 ст., с. 121-122

21. Barbash V. A., **Yashchenko O. V.**, Alushkin S. V. Obtaining of optically transparent nanocellulose films // "The International research and practice conference nanotechnology and nanomaterials" (NANO-2015). Abstract book of participants of the International Summer School and International research and practice conference, 26 – 29 August 2015, Lviv, Edited by Dr. Olena Fesenko. – Lviv: Eurosvit, 2015. – P. 572.

22. Barbash V. A., **Yashchenko O. V.**, Alushkin S. V., Shniruk O. M. The influence of technological factors on the properties of optically transparent nanocellulose films // The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" NANO – 2016, Lviv, 2016. – p. 680

23. Barbash V. A., **Yashchenko O. V.**, Kovalchuk V. O. Optically transparent nanocellulose films from wheat straw // V International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2017 Chernivtsi, August 23 - 26, 2017

24. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.** Composite materials based on nanocellulose / Conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2018), Kyiv
25. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.** Nanocellulose from Oganosolv Kenaf Pulp and its Application in Paper Industry // NAP 2018 the 2018 IEEE 8th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties»
26. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.** Optically transparent nanocellulose films from Miscanthus x giganteus . The International research conf. “Nanotechnology and nanomanerials” (NANO 2019), Lviv, p. 491.
27. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.** Preparation, Properties and Application of Miscanthus Nanocellulose as Coating Layer / 9th International conf. on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2019), 15-20.09.2019, Odessa.
28. Barbash V. A., **Yashchenko O. V.**, Alushkin S. V. Preparation methods of obtaining nanocellulose films // Book of abstracts “Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology” 21-25 September, 2015, Kyiv.
29. Барбаш В. А., **Ященко О. В.**, Шнирук О. М., Ковальчук В.О. Отримання наноцелюлози із стебел пшеничної соломи / IX Міжнародна науково-технічна Web-конференція «Композиційні матеріали», 20.03 – 15.05. 2016 р.
30. V. A. Barbash, **O. V. Yashchenko**, S. V. Alushkin, O. M. Shniruk. The Influence of technological factors on the properties of optically transparent nanocellulose films / Abstract book of participants of the International Summer School and International research and practice conference, 24 – 27 August 2016, Lviv, Edited by Dr. Olena Fesenko. – Lviv: Eurosvit, 2016. – P. 377.
31. Barbash V.A., **Yashchenko O.V.**, Gondovska A.S. Preparation and properties of nanocellulose from reed stalks The International research conf. “Nanotechnology and nanomanerials” (NANO 2020), Lviv, p. 491.

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ.....	19
ВСТУП.....	20
РОЗДІЛ 1 СУЧАСНИЙ СТАН НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	
ОДЕРЖАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ТА НАНОЦЕЛЮЛОЗНИХ	
КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ .....	27
1.1 Характеристика недеревної рослинної сировини як джерела для	
одержання целюлози та наноцелюлози.....	27
Способи одержання нанофібрильованої та нанокристалічної	
целюлози.....	36
Використання наноцелюлози в композиційних матеріалах.....	44
1.4. Вибір напрямку досліджень.....	48
Висновки до розділу 1 .....	50
РОЗДІЛ 2 МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ .....	52
2.1 Характеристика вихідної рослинної сировини і хімікатів .....	52
2.2 Методики експерименту.....	54
2.2.1 Методики одержання органосольвентної целюлози.....	54
2.2.2 Методики одержання наноцелюлози з сульфатної хвойної вибіленої	
целюлози та органосольвентної целюлози із недеревної рослинної	
сировини .....	57
2.2.3 Методики виготовлення і випробування лабораторних зразків	
цементного тіста з додаванням наноцелюлози із недеревної рослинної	
сировини .....	61
2.2.4. Методики виготовлення зразків паперу і картону із застосуванням	
наноцелюлози.....	63
2.2.5 Методики дослідження наноцелюлози та композиційних матеріалів	
на її основі.....	64
2.3 Математичні методи обробки експериментальних даних.....	67
Висновки до розділу 2 .....	68



РОЗДІЛ 3. ВПЛИВ ОСНОВНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСІВ ОДЕРЖАННЯ ОРГАНΟΣΟΛЬВЕНТНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ З ВІТЧИЗНЯНОЇ НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ НА ПОКАЗНИКИ ЇЇ ЯКОСТІ.....	70
3.1. Одержання солом'яної целюлози в системі ізобутиловий спирт — КОН — каталізатор .....	70
3.2 Одержання целюлози окисно-органосольвентним способом делігніфікації недеревної рослинної сировини.....	79
3.2.1 Органосольвентна целюлоза із пшеничної соломи.....	80
3.2.2 Органосольвентна целюлоза із волокон льону .....	83
3.2.3 Органосольвентна целюлоза із волокон кенафу .....	86
3.2.4 Органосольвентна целюлоза із стебел міскантусу .....	89
Висновки до розділу 3 .....	93
Розділ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ ВІТЧИЗНЯНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ .....	96
4.1. Визначення оптимальних значень технологічних параметрів одержання наноцелюлози із сульфатної вибіленої хвойної целюлози.....	98
4.2. Визначення оптимальних значень технологічних параметрів одержання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини.....	111
4.2.1 Одержання наноцелюлози із органосольвентної солом'яної целюлози .....	111
4.2.2 Одержання наноцелюлози із органосольвентної льняної целюлози...	122
4.2.3 Одержання наноцелюлози із органосольвентної кенафової целюлози .....	130
4.2.4 Одержання наноцелюлози із органосольвентної міскантусової целюлози .....	138
Висновки до розділу 4 .....	147
РОЗДІЛ 5 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ НЕДЕРЕВНОЇ	149

РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ .....	
5.1 Використання наноцелюлози для покращення показників якості паперу і картону .....	149
5.2 Використання наноцелюлози в будівельних та тампонажних сумішах.....	155
5.3 Блок-схема одержання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини .....	158
5.4 Випробування лабораторних зразків цементного тіста з додаванням наноцелюлози із недеревної рослинної сировини.....	162
Висновки до розділу 5 .....	164
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ .....	166
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ .....	169
Додаток А. Похибки вимірювання експериментальних значень одержання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини .....	191
Додаток Б. Рівняння і коефіцієнти кореляції отриманих графічних залежностей .....	192
Додаток В. Математична обробка експериментальних даних одержання наноцелюлози із різних видів целюлози.....	194
Додаток Г Акт виготовлення і випробування лабораторних зразків цементного тіста з додаванням наноцелюлози із недеревної рослинної сировини .....	202
Додаток Д Техніко-економічне обґрунтування одержання целюлози із недеревної рослинної сировини органосольвентним способом делігніфікації .....	204

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ

а.с.с.	абсолютно-суха сировина
АСМ	атомно-силова мікроскопія
ВНФ	Волокнистий напівфабрикат
ДТА	диференціальний термічний аналіз
ДРС	динамічне розсіювання світла
ІК	індекс кристалічності
ІЧ	інфрачервона спектроскопія Фур'є
ЛРК	лабораторний розмелювальний комплекс
НДРС	недеревна рослинна сировина
ГМ	гідромодуль
НКЦ	нанокристалічна целюлоза
НФЦ	нанофібрильована целюлоза
ПОК	пероцтова кислота
СЕМ	скануюча електронна мікроскопія
СП	ступінь полімеризації
ТЕМ	трансмісійна електронна мікроскопія
ТГА	термогравіметричний аналіз
РСА	рентгено-структурний аналіз
° ШР	градус Шоперра – Ріглера

## ВСТУП

**Актуальність теми:** Запаси природних ресурсів (нафти, газу, вугілля), що вичерпуються, визначають необхідність проведення пошуку нових поновлюваних джерел і технологій виробництва матеріалів, здатних до біологічного розкладання. До таких джерел належить рослинна сировина, продукти перероблення якої знаходять широке застосування в різних галузях промисловості, зокрема у хімічній, фармацевтичній, целюлозно-паперовій, текстильній та будівельній. Основним компонентом усіх рослин є целюлоза, один з найпоширеніших біополімерів на планеті з річною продуктивністю до  $1,5 \times 10^{12}$  т [32]. Целюлоза є основою для одержання нового високотехнологічного матеріалу – наноцеллюлози, яка складається з нанорозмірних частинок і має унікальні властивості. Наноцеллюлоза має високі значення модуля еластичності і питомої площі поверхні, здатна до біорозкладання і біосумісності, має меншу вартість у порівнянні з синтетичними полімерами, здатна утворювати оптично прозорі плівки після випаровування розчинника [33].

Основними методами одержання наноцеллюлози є механічні, хімічні та ферментативні способи. Механічний вплив на волокна целюлози здійснюється з метою їх зменшення до нанорозмірів. Як правило, ці методи включають в себе багатократне пропускання целюлозних волокон через гомогенізатор високого тиску, що вимагає значного споживання енергії і здорожчує вартість одержання наноматеріалів [32]. Хімічні методи ґрунтуються на розщепленні 1-4 глікозидних зв'язків між елементарними  $\beta$ -D-глюкопіранозними ланками целюлозних ланцюгів із розчиненням аморфної частини і виділенням нанокристалів целюлози [33]. Ферментативні методи генерують наноцеллюлозу за допомогою біосинтезу з моносахаридів або ферментації целюлозних волокон, на що потрібно багато часу і значні витрати на реагенти [34]. Більшість відомих способів одержання наноцеллюлози потребують значних економічних та енергетичних витрат з використанням агресивних розчинників і реагентів.

Основною сировиною для одержання нанофібрилярних целюлозних волокон є целюлоза, отримана з хвойної або листяної деревини. Проте, перспективним матеріалом для одержання целюлози та наноцелюлози є недеревна рослинна сировина (НДРС), зокрема волокна бавовни і льону, стебла пшеничної соломи та інших злакових і технічних рослин.

Україна є державою з розвиненим сільським господарством, має значні площі посівів зернових та технічних культур. В результаті їх перероблення утворюються побічні продукти, які можуть бути сировинною базою для виробництва целюлози і наноцелюлози. В зв'язку з широким застосуванням целюлози та її похідних у різних галузях промисловості розробка нових ресурсощадних екологічно безпечних технологій перероблення недеревної рослинної сировини у целюлозу, наноцелюлозу та композиційні матеріали на її основі є актуальною науково-технічною задачею.

### **Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Дисертаційна робота пов'язана з виконанням тематичних планів КПІ ім. Ігоря Сікорського за період із 2013 по 2019 роки, зокрема виконання наступних держбюджетних тем: «Розробка ресурсозберігаючих технологій перероблення вітчизняної недеревної рослинної сировини у целюлозовмісну продукцію», № державної реєстрації 0113U001810 (2013-2014); «Розробка і застосування нових екологічно безпечних технологій одержання наноцелюлози, продуктів хімічних і фармацевтичних виробництв із недеревної рослинної сировини», № державної реєстрації 0115 U 002411 (2015-2016); «Розробка екологічно більш чистих технологій одержання композиційних матеріалів на основі наноцелюлози, мікрокристалічної та оксицелюлози із вітчизняної рослинної сировини» № державної реєстрації 0117 U 004265 (2017-2019).

**Мета** дисертаційної роботи полягає у розробці нової ресурсощадної технології одержання наноцелюлози із вітчизняної рослинної сировини та композиційних матеріалів на її основі.

Для досягнення поставленої мети в роботі поставлено наступні завдання:

- одержати із вітчизняної рослинної сировини целюлозу органосольвентними способами делігніфікації;
- встановити закономірності впливу основних технологічних факторів процесу гідролізу органосольвентної целюлози із стебел і волокон вітчизняної НДРС (концентрації кислоти, температури, тривалості) на показники якості наноцелюлози;
- розробити експериментально-статистичні моделі досліджених процесів одержання наноцелюлози та здійснити пошук ефективних значень технологічних параметрів цих процесів;
- розробити технологію одержання композиційних матеріалів на основі наноцелюлози із стебел і волокон вітчизняної НДРС.

**Об'єкт дослідження** – процес одержання органосольвентної целюлози, наноцелюлози із вітчизняної рослинної сировини, наноцелюлози і композиційних матеріалів на її основі.

**Предмет дослідження** – технологічні параметри процесів одержання із рослинної сировини органосольвентної целюлози, наноцелюлози та композиційних матеріалів на їх основі,

**Методи дослідження.** В роботі використано наступні фізичні і хімічні методи досліджень: растрова електронна мікроскопія для вивчення морфологічної будови НДРС та органосольвентної целюлози, рентгенівський дифракційний метод (XRD) для дослідження зміни надмолекулярної структури НДРС і целюлози на різних стадіях її термохімічної обробки; інфрачервона спектроскопія із Фур'є перетворювачем (FTIR) для визначення зміни хімічного складу органосольвентної целюлози, термогравіметричний метод (ТГА) – термічної стійкості НДРС і целюлози із них; трансмісійна електронна мікроскопія (ТЕМ) та атомна силова мікроскопія (AFM) для встановлення розмірів одержаних зразків наноцелюлози.

## **Наукова новизна одержаних результатів**

Вирішення мети і поставлених наукових завдань дало можливість отримати вперше такі наукові результати:

1. Визначено значення технологічних параметрів одержання органосольвентної целюлози із стебел пшеничної соломи у системі ізобутанол – гідроксид калію – каталізатор, які забезпечують ступінь делігніфікації рослинної сировини на 97 %.

2. Розраховано аналітичним і графічним методами константи швидкості та енергію активації процесів делігніфікації пшеничної соломи в системі ізобутанол – КОН – гідразин та ізобутанол – вода – КОН – антрахінон, які описуються кінетичним рівнянням другого порядку.;

3. Встановлено вплив основних параметрів (тривалості, температури) процесу делігніфікації недеревної рослинної сировини з використанням оцтової кислоти та пероксиду водню на показники якості (вміст лігніну та мінеральних речовин) отриманої органосольвентної целюлози від тривалості варіння та виду однорічних рослин;

4. Запропоновано нову послідовність технологічних операцій (органосольвентне варіння – лужна обробка) процесу одержання органосольвентної целюлози з недеревної рослинної сировини, придатної для хімічного перероблення, зокрема для одержання наноцелюлози;

5. Удосконалено технологічний процес гідролізу органосольвентної целюлози із недеревної рослинної сировини за рахунок зменшення витрат сульфатної кислоти та проведення нейтралізації наноцелюлозної суспензії методом електродіалізу.

6. Набуло подальшого розвитку використання наноцелюлози як зміцнюючої добавки для покращення фізико-механічних показників різних видів паперу і картону на 15 % від показників стандарту, застосування наноцелюлози в розчині для замішування цементу, що дозволило знизити нормальну густину цементного тіста, скоротити час початку та кінця

тужавлення цементу, збільшити міцність на стиск цементних зразків, що найменше на 37 %

### **Практичне значення одержаних результатів.**

Показано, що хімічний склад НДРС близький до хімічного складу листяних порід деревини, що дає змогу використовувати її як сировину для одержання целюлози з метою розширення сировинної бази для підприємств целюлозно-паперової і хімічної промисловості та збереження лісових насаджень хвойних та листяних порід деревини.

Встановлено, що для зменшення енергетичних витрат і покращення показників наноцелюлози рекомендується використовувати ораносольвентну целюлозу з НДРС у вологому стані без сушіння.

Удосконалено технологію одержання наноцелюлози з ораносольвентної недеревної целюлози методом гідролізу сульфатною кислотою концентрації 43% та ультразвуковою обробкою, що охороняється патентом України на корисну модель № 108548.

Удосконалено процеси нейтралізації наноцелюлозної суспензії методом електродіалізу з виділенням концентрованої сірчаної кислоти.

Доведено позитивний вплив наноцелюлози із недеревної рослинної сировини на покращення фізико-механічних показників паперу і картону. Наприклад, нанесення 5 г/м<sup>2</sup> наноцелюлози на поверхню паперу для гофрування збільшує показник опору площинному стисканню на 34%, а додавання 5 кг наноцелюлози на тонну офсетного паперу збільшує кількість подвійних перегинів до 78 проти 30 за стандартом ГОСТ 9094.

Встановлено, що додавання 0,1 % наноцелюлози від маси цементу зменшує об'єм води для замішування на 17%, прискорює тверднення цементного розчину, збільшує міцність цементних зразків на 37,0%.

Розроблено технологічну інструкцію з одержання ораносольвентної целюлози, придатної для хімічного перероблення, зокрема для виготовлення наноцелюлози. Розроблено технологічну інструкцію з одержання



наноцелюлози. Доцільність введення наноцелюлози в цементну суміш підтверджено актом впровадження на одному з підприємств цементної промисловості.

Результати роботи впроваджено в навчальний процес кафедри екології та технології рослинних полімерів.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі літератури за темою дисертаційної роботи, проведенні та обробці одержаних результатів аналітичних та експериментальних досліджень, участі у підготовці публікацій за результатами досліджень, апробації результатів роботи на наукових конференціях. Аналіз та узагальнення отриманих результатів, математичне моделювання процесів одержання органосольвентної целюлози із НДРС, наноцелюлози, композиційних матеріалів, формулювання висновків та проведення випробувань виконано разом із науковим керівником дисертації.

Основні результати дисертаційної роботи отримані та опубліковані автором [1 – 31]. Одержання органосольвентної целюлози, придатної для хімічного перероблення, наведено в опублікованих результатах [8, 9, 14, 17]. Одержання наноцелюлози із сульфатної вибіленої хвойної целюлози та недревної рослинної сировини висвітлено в роботах [1 – 4, 10, 12, 15, 18, 25, 28, 31 ], у роботах [21 – 23, 26, 28, 30] описано процес одержання прозорих наноцелюлозних плівок. Створення композиційних матеріалів із використанням наноцелюлози описано в роботах [5 – 7, 11, 13, 16, 19, 20, 24, 27].

**Апробація результатів досліджень.** Основні положення дисертації та її результати доповідались та обговорювались на конференціях: 3rd International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2015 (Lviv, 2015); Ukrainian–German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology (Kyiv, 2015); VI Міжнародної конференції студентів, аспірантів та молодих вчених з хімії та хімічної технології (м. Київ, 2016); The International research and practice conference "Nanotechnology and nanomaterials" NANO – 2016 (Lviv, 2016); X Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали», (м. Київ,

2017); V International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO – 2017 (Chernovtsy, 2017); VI International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO – 2018 (Kyiv, 2018); The 8th International Conference on “Nanomaterials: Applications & Properties» (Zatoka, Ukraine, 2018); VII International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2019 (Lviv, 2019),

**Публікації** За результатами досліджень опубліковано 31 наукових праць, у тому числі 13 статей у наукових фахових виданнях, з них 10 статей у виданнях іноземних держав Європейського союзу, 3 у виданнях України, які включені до міжнародних наукометричних баз, 5 патентів на корисну модель, 13 тез доповідей в збірниках матеріалів конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертація складається із вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел, який містить 190 найменування та 5 додатків на 16 сторінках, загальний обсяг дисертації становить 206 сторінок.

## **РОЗДІЛ 1**

# **СУЧАСНИЙ СТАН НАУКОВИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ОДЕРЖАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ТА НАНОЦЕЛЮЛОЗНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ**

### **1.1 Характеристика недеревної рослинної сировини як джерела для одержання целюлози і наноцелюлози**

Целюлоза має велике значення, оскільки з неї виробляють папір і картон, а шляхом хімічного перероблення – цілий ряд різноманітних продуктів: штучне волокно, пластичні маси, лаки, бездимний порошок, етиловий спирт та ін. Основною сировиною для одержання волокнистих напівфабрикатів (ВНФ), придатних для виробництва паперу та картону, є деревина. Протягом останніх років площа лісів на планеті зменшується, а обсяги споживання картонно-паперової продукції зростають [35].

Вільні запаси деревини, дуже обмежені й в Україні. Вчені активно досліджують альтернативні джерела сировини для одержання целюлози. Існує потреба у розробці нових технологій, які б дали можливість одержати целюлозу з однорічної рослинної сировини, яка швидко відновлюється, є доступною та має невисоку вартість, а також із відходів сільського господарства. Проводиться робота з удосконалення методів заготівлі, зберігання і транспортування, а також із розробкою нових ресурсозберігаючих і більш екологічно чистих способів одержання із неї волокнистих напівфабрикатів [36]. До такої сировини належить пшенична, житня, рисова солома, стебла конопель, кенафу, льону, бавовника, кукурудзи, соняшнику та ін. Пшенична солома викликає значний інтерес, оскільки за даними Міністерства аграрної політики, щорічний потенціал невикористаної соломи в Україні становить до 20 млн. т [37, 38]. Закордоном, зокрема в Іспанії, Франції, Великій Британії та США, для виробництва волокнистих напівфабрикатів із недеревної рослинної

сировини (НДРС) використовують соломі хлібних злаків та деякі технічні культури. У Китаї майже третину целюлозної продукції виробляють із рисової соломи [39].

В однорічних рослинах і сільськогосподарських культурах найбільш цінною частиною для ЦПП є стебло. Вміст целюлози та довжина елементарних волокон в ньому найбільші, а вміст золи – найменший.

Найбільш розповсюджена серед всіх зернових злакових культур в Україні озима пшениця. Велике поширення озимої пшениці на території нашої країни пояснюється високим рівнем її врожайності. На території України вона формує в 2-3 рази вищу врожайність, ніж яра пшениця [40].

Найбільш поширена озима пшениця в степових районах, особливо в Кіровоградській, Дніпропетровській, Миколаївській, Запорізькій, Одеській та Херсонській областях. На великих площах вирощують її також у Вінницькій, Полтавській, Харківській, Хмельницькій, Черкаській областях. Пшенична солома є багатотоннажним лігноцелюлозним відходом сільського господарства [41]. Частково її використовують для годування великої рогатої худоби, як підстилку тваринам, але переважна частина соломи спалюється [42]. Великі запаси пшеничної соломи роблять її перспективним біоматеріалом для одержання целюлози. Крім того, за хімічним складом солома та інші види недревної рослинної сировини мають певну схожість з деревиною (табл. 1.1) [43].

Як видно з таблиці 1.1, НДРС близька за хімічним складом до деревини листяних порід і за приблизно однакового вмісту вуглеводів в них міститься значно менше лігніну, але значно більше мінеральних речовин, ніж у деревині. Проте використання їх як сировини для виробництва волокнистого напівфабрикату дасть можливість раціонально використовувати відходи сільського господарства та зберігати дефіцитну, більш дорогі деревину. Важливо відмітити, що завдяки особливостям анатомічної будови ксилеми трав'янистих рослин вони легко піддаються фізико-хімічній модифікації у порівнянні з породами деревини [44].

Хімічний склад рослинної сировини [43]

Сировина	Целю- лоза, %	Лігнін, %	Розчинність у		Смоли, жири, воски, %	Пенто- зани, %	Золь- ність, %
			воді, %	NaOH , %			
Ялина	46,1	28,5	7,3	18,3	2,9	10,7	0,2
Сосна	47,0	27,5	6,7	19,4	3,4	10,4	0,2
Береза	41,0	21,0	2,2	11,2	1,8	28,0	0,5
Пшенична солома	44,3	16,5	10,1	38,4	5,2	26,7	6,6
Житня солома	45,2	19,3	9,9	36,9	5,8	26,2	4,6
Рисова солома	40,8	12,2	12,7	48,2	5,9	23,4	17,2
Тростина звичайна	41,8	21,0	6,7	23,6	12,0	22,7	4,4
Льон	59,6	10,9	4,1	13,6	4,76	16,8	2,4
Коноплі	46,2	17,0	6,9	25,0	1,2	20,2	2,6
Кенаф	52,4	15,9	8,9	26,1	2,21	25,5	3,3
Бавовник	36,7	25,9	7,5	18,3	3,9	19,2	6,1
Соняшник	40,6	20,1	5,6	35,2	-	21,3	3,0
Кукурудза	42,6	17,9	10,1	18,7	3,0	25,7	3,9
Соя	42,9	22,5	1,4	27,3	3,5	21,9	5,1
Сорго однорічне	38,0	18,4	26,3	43,8	4,4	20,5	3,0

Також варто відзначити, що морфологічний склад зернових культур вказує на доцільність використання соломи у виробництві волокнистих напівфабрикатів. В таблиці 1.2 наведено морфологічний склад найбільш розповсюджених представників злакових культур [43].

Таблиця 1.2

## Морфологічний склад злакових культур (мас. %) [43]

Сировина	Стебло	Лисття	Колосся
Солома пшенична	57,8-73,1	18,1-30,0	1,0-10,2
Солома житня	65,5-72,5	13,4-29,1	5,1-14,1
Солома рису	32,4-55,7	39,0-49,5	4,4-5,5

Для одержання целюлози з подальшою переробкою її в наноцелюлозу використовують рослинну сировину, основними компонентами якої є целюлоза, геміцелюлоза та лігнін.

Целюлоза є основним структурним компонентом клітинних стінок це забезпечує їх механічну міцність і є основним компонентом хімічного складу рослин. Сонячна енергія поглинається в процесі фотосинтезу і зберігається у вигляді целюлози [44]. До геміцелюлози відносять нецелюлозні полісахариди пентозани (загальна формула  $(C_5H_8O_4)_n$ ) та гексозани  $(C_6H_{10}O_5)_n$ . Лігнін є полімером ароматичних сполук, накопичується в процесі біосинтезу клітин рослин. Таким чином, целюлоза найбільш поширена органічна сполука в світі. Склад рослинної сировини залежить від джерела її одержання.

Біомаса лігноцелюлозних матеріалів має складну внутрішню структуру, основними складовими якої є наступні компоненти.

Целюлоза – полісахарид, який складається із ланок  $\beta$ -D-глюкопіранози, з'єднаних 1-4 глікозидним зв'язком, має хімічну формулу  $(C_6H_{10}O_5)_n$  [45], структура макромолекули якої наведено на рисунку 1.1.

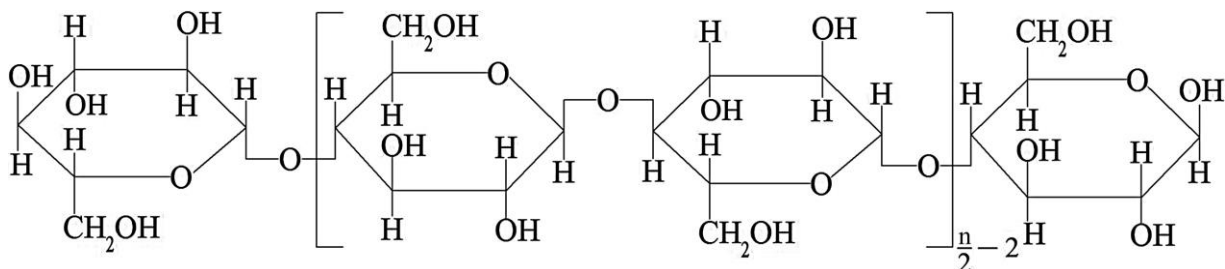


Рисунок 1.1 – Структура макромолекули целюлози [46]

Багато властивостей целюлози залежить від її ступеня полімеризації (СП), тобто кількості одиниць  $\beta$ -D-глюкопіранози, які входять до складу макромолекули. СП целюлози може досягати значення 17000, хоча зустрічається найбільш поширене значення 800 – 10000 одиниць [47]. Наприклад, целюлоза з деревної маси має СП у межах від 300 до 1700. Характер зв'язку між молекулами глюкози ( $\beta$ -1,4-глікозидні) дозволяє полімеру утворювати довгі прямі ланцюги. Кінці макромолекули целюлози мають рівномірно розподілені гідроксидні групи по обох сторонах мономерів, що дозволяє утворювати водневі зв'язки між макромолекулами целюлози. За рахунок водневих зв'язків утворюються целюлозні елементарні фібрили, які об'єднуються в мікрофібрили [48]. Розташування макромолекул целюлози в паралельних ланцюгах і утворення водневого зв'язку зображено на рис. 1.2 [49].

Ланцюги целюлози складаються з кристалічних та аморфних (некристалічних) ділянок. Злиття декількох полімерних ланцюгів призводить до утворення мікрофібрил, які в свою чергу об'єднуються і утворюють волокна. На рисунку 1.3 зображено структуру деревини, а також розміщення целюлози в стінках клітин [50].

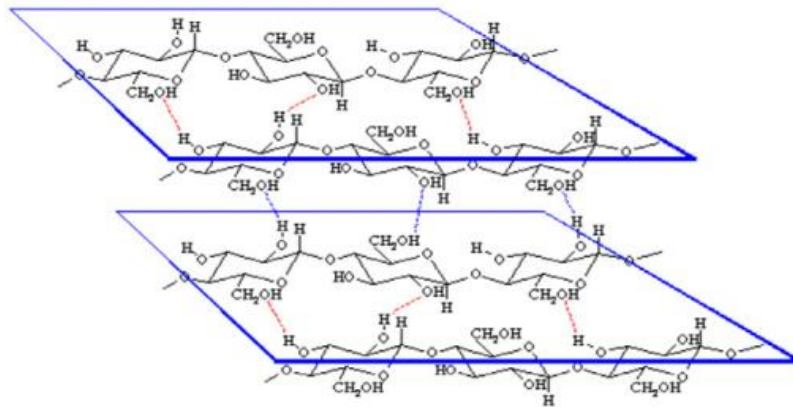


Рисунок 1.2 – Паралельне розташування полімерних ланцюгів целюлози за рахунок водневих зв'язків [50]

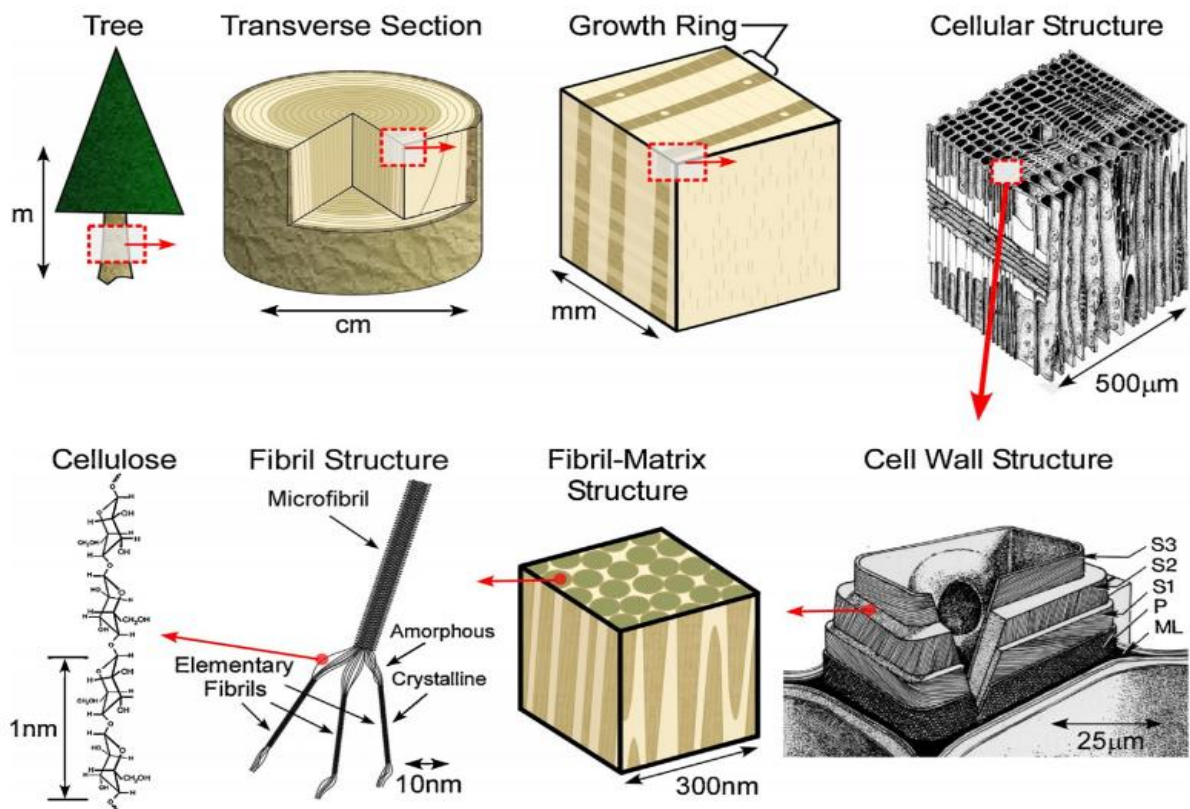


Рисунок 1. 3 – Формування мікро-і макрофібрил (волокон) целюлози та їх положення в стінці рослин [50]

Розміри структурних частин рослинної сировини мають різні значення метричних одиниць. Довжина стовбура вимірюється метрами, сантиметри описують структуру в поперечному перерізі, міліметрами вимірюються кільця



росту, десятки мікрометрів описують анатомію клітин, структуру шару в стінках клітин вимірюється в мікрометрах, десятки нанометрів описують конфігурацію целюлозних фібрил, а нанометри описують молекулярні структури целюлози, геміцелюлози та лігніну [50].

Відповідно до [51], близько 36 окремих целюлозних макромолекул об'єднуються в біомасі в більші одиниці, відомі як елементарні фібрили або мікроволокна, які, в свою чергу, також об'єднуються в так звану мікрофібрильовану целюлозу. Останні збираються у відомі нам целюлозні волокна. Діаметр елементарних фібрил становить близько 5 нм, тоді як мікрофібрильована целюлоза (також називається нанофібрильована целюлоза) має діаметр в діапазоні від 20 до 50 нм і кілька мікрометрів в довжину. Мікрофібрили утворюються в процесі біосинтезу целюлози. Кожну мікрофібрилу можна охарактеризувати як пучок з кристалів целюлози, з'єднаних разом у ланцюг неупорядкованими аморфними областями [52]. Лінійна (ланцюгова) будова фібрил стабілізуються силою складної мережі водневих зв'язків між целюлозними пакетами [53], так званих нанокристалічних стрижнів. Ось чому розрізняють два основних типи наноцелюлози: (I) целюлозні нанокристали (ЦНК) і (II) целюлозні нанофібрили (ЦНФ). Целюлоза є відносно гігроскопічним матеріалом і поглинає 8-14% води за нормальних атмосферних умов (20°C, відносна вологість 60%). Проте, вона не розчиняється у воді, а набухає в ній [53]. Целюлоза також нерозчинна в розчинах розведених кислот за низьких температурах. Розчинність полімеру сильно залежить від досягнутого ступеня гідролізу. В результаті фактори, які впливають на швидкість гідролізу целюлози, також впливають на її розчинність. За більш високих температурах целюлоза розчиняється в концентрованих сильних кислотах, так як забезпечується досить енергії, щоб розірвати гідрогенні зв'язки, які утримують кристалічну структуру макромолекули. Целюлоза також розчинна у концентрованих кислотах. У лужних розчинах відбувається значне набухання целюлози, а також розчинення низькомолекулярних фракцій полімеру за СП менше 200 [53]. Для розчинення

целюлози, в промисловій та лабораторній практиці застосовуються комплексні сполуки такі, як: купрумметилендіамін гідроксид або комплекс кадмію Cadoxen. Крім того, обмежена кількість целюлози розчиняється в водних розчинах солей, таких як хлорид цинку [47]. Целюлоза не схильна до плавлення під дією температур, температура початку термічної деструкції становить близько 180 °C [54].

Термін геміцелюлоза використовується для представлення полісахаридів, що знаходяться в клітинах стінки рослин і мають різний склад і структуру в залежності від їх джерела і способу екстракції. Найбільш поширений тип полімерів, які належать до геміцелюлози є полісахариди ксиланів. Молекула ксилану включає глікозидні 1-4 зв'язки між одиницями ксилопіранозилу та  $\alpha$ -(4-O)-метил-D-глюкуронопіранозильними одиницями, приєднаних до ангидроксидозних одиниць. В результаті отримано розгалужений полімерний ланцюг, що в основному складається з мономерів сахаридів з п'ятьма атомами вуглецю – ксилоза, і меншою мірою, з мономерів, що містять шість атомів вуглецю, такі як глюкоза. Важливими аспектами структури і складу геміцелюлози є відсутність кристалічної структури, в основному за рахунок дуже розгалуженої структури, а також наявності ацетильних груп, що входять до полімерного ланцюга [47].

Геміцелюлоза, що отримана з рослин, має високий ступінь полідисперсності, різноманітності і полімолекулярності (широкий спектр розмірів, форм і масових характеристик). Проте ступінь її полімеризації не перевищує 200 одиниць, тоді як мінімальна межа може бути близько 30 мономерів, об'єднаних в макромолекулу. Геміцелюлоза розчиняється у воді за низьких температур. Однак, її гідроліз починається за температури, нижче ніж у целюлози, що робить її розчинною і за підвищених температур [54]. Присутність кислоти значно покращує розчинність геміцелюлози у воді.

Лігнін є більш складним природним полімером. Це аморфний тривимірний полімер, структурними одиницями якого виступають фенілпропанові ланки. Зокрема, представники р-кумаровий спирт (1),

коніферилловий спирт (2) і сінаповий спирт (3) (рис. 1.4) зустрічаються найчастіше [55].

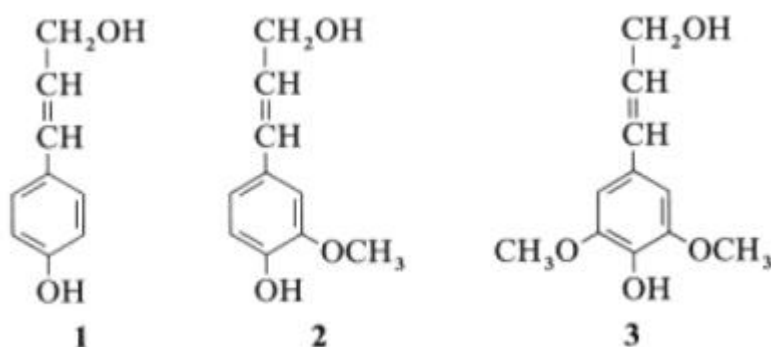


Рисунок 1. 4 – Структури р-кумарового (1), коніферилового (2) і сінапового (3) спиртів [55]

Лігніну характерна властивість полідисперсності, як і геміцелюлозі. Лігнін в рослинах представлений у вигляді нерозчинної тривимірної сітки. Вона грає важливу роль у стійкості і розвитку клітини, так як це впливає на транспортування води, поживних речовин і метаболізму в клітині рослин. Він діє як сполучна тканина між клітинами, створюючи композиційний матеріал, який має гарний опір до руйнування, стиснення і вигину [56].

До розчинників, які можуть розчинити лігнін, відносяться низькомолекулярні спирти, діоксан, ацетон, піридин і диметилсульфоксид. Крім того, за підвищених температур, відбувається теплове розм'якшення лігніну, що дозволяє прискорити реакцію деполімеризації кислотного або лужного характеру [57].

Всі способи одержання целюлози (варіння) базуються на дії певних умов на попередньо підготовлену для цього рослинну сировину різних хімічних реагентів, під дією яких основна маса лігніну переходить у розчин, утворюючи відпрацьований щолок, а целюлоза, що міститься у рослинній тканині, залишається у вигляді волокнистої маси [56].

## 1.2 Способи одержання нанofібрильованої та нанокристалічної целюлози

В даний час передовими розробками є одержання наноматеріалів, таких як нанокристали і нанofібрили [25–30]. Такі наноматеріали можуть бути використані самостійно або як добавки в традиційні матеріали, які з додаванням наноматеріалу проявляють нові, унікальні властивості [29, 30].

Світове виробництво наноматеріалів становило в 2010 році 1,7 млрд доларів, із середнім річним зростанням в останні п'ять років в розмірі 10,4 %. В 2016 році світовий ринок наноматеріалів досяг 5,8 млрд доларів США, збільшившись на 23 % [64]. Підвищення обсягу наноматеріалів пов'язане із збільшенням потреб у наноматеріалах в таких галузях виробництва, як електроніка, енергетика; виробництві фармацевтичних препаратів, продуктів хімічної промисловості, нових видів покриття і каталізаторів [65]. Перспективним напрямом в розробці нанокомпонентів є одержання нових полімерних матеріалів, які є екологічно безпечними та розкладаються під біологічним впливом довкілля. Тому використання целюлози з нанорозмірами на сьогодні є перспективним напрямом досліджень [62].

Дослідники компанії ІТТ Rayonier, США наприкінці 1970-х років вперше отримали мікроfібрильовану целюлозу (МФЦ) механічним способом [66]. МФЦ одержана пропусканням суспензій целюлози з волокон деревини через гомогенізатор високого тиску. Така механічна обробка розшаровує волокна і звільняє мікроfібрили розмірами близько 20 нм шириною. Мікроfібри мають високе співвідношення довжини до ширини та проявляють гелеподібні властивості у воді, а також псевдопластичні та тиксотропні властивості. Основним недоліком для комерційного виготовлення МФЦ є значне споживання енергії, що становить понад 25000 кВт на тону при виробництві та необхідність багаторазового пропускання через гомогенізатори, що призводить до його засмічення. Велика кількість досліджень з одержання МФЦ проведена французькими вченими в CERMAV-CNRS, Ж'єр, Франція [66].

Для зменшення споживання енергії останнім часом розробляються енергоефективні способи виробництва наноцелюлози, коли волокна целюлозного матеріалу попередньо обробляються різними фізичними, хімічними та ферментативними методами перед гомогенізацією.

Нанокристалічна целюлоза (НКЦ), також відома як віскери, має вигляд стержнеподібних кристалів целюлози шириною 5–70 нм та довжиною від 100 нм до кількох мікрометрів, відповідно [67]. Вони утворюються після видалення аморфної частини целюлози шляхом кислотного гідролізу, що часто супроводжується ультразвуковою обробкою. Джерела целюлози можуть бути різними, а ступінь їх кристалічності суттєво впливає на розміри отриманих кристалів: нанокристали з бавовни, деревини та мікрокристалічної целюлози дають вузький розподіл висококристалічних нановіскерів (90% кристалічності) шириною 5–10 нм, довжиною 100–300 нм. НКЦ має дуже обмежену гнучкість, оскільки не містять аморфних областей [67].

Кристали НКЦ можуть також мати різну геометричну форму в залежності від їх біологічного джерела походження. Функціональність поверхні НКЦ залежать від мінеральної кислоти, що використовується для гідролізу: частинки мають слабонегативний заряд, якщо проводять гідроліз  $\text{HCl}$ , але більш негативний має заряд поверхня після гідролізу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; в цьому випадку приблизно одна десята частина молекул целюлози замінюється сульфатними ефірними групами [68]. В зв'язку з цим, суспензії НКЦ після гідролізу сульфатною кислотою виявляють більш високу колоїдну стійкість. Розміри кристалів також залежали від тривалості гідролізу, утворюючи за довший час реакції більш короткі кристали [69]. Комерціалізація нанокристалів целюлози все ще знаходиться на ранній стадії, але є дуже перспективною, оскільки зміцнюючий ефект та оптичні властивості НКЦ можуть знайти застосування в нанокompозитах, виготовленні паперу, добавок до покриттів, охоронних документах, упаковці харчових продуктів та газових бар'єрах (газобар'єрних мембранах) [70].

Бактеріальна наноцелюлоза (БНЦ) – також називається бактеріальною целюлозою, мікробною целюлозою або біоцелюлозою – утворюється аеробними бактеріями, такими як оцтовокислі бактерії роду *Gluconacetobacter*, як чистий компонент їх біоплівки [71]. Ці бактерії широко поширені в природі, де відбувається бродіння цукрів і рослинних вуглеводів. Бактерії культивуються у звичайних водних поживних середовищах, а БНЦ виводиться як екзополісахарид на межі з повітрям. Отриманий у формі стабільного гідрогелю БНЦ складається з мережі нановолокон з діаметром волокон 20–100 нм, що містить до 99 % води. БНЦ є дуже чистою целюлозою з високою середньою молекулярною масою високою кристалічністю та механічною стійкістю. Унікальні особливості бактеріальної наноцелюлози, забезпечують нові властивості, функціональні можливості та застосування целюлозних матеріалів [71].

Целюлозні волокна з нанометровими розмірами є природньою сировиною, з якої можна створити нові екологічно чисті матеріали та нанокompозити. Нанофібрилярна целюлоза дуже міцний матеріал, що може застосовуватися як зміцнюючий компонент. Плівки з наноцелюлози прозорі та гнучкі і це є перспективою для заміни пластику та скла [60]. Наноцелюлоза також може бути компонентом в виробництві паперу та картону. З недавнього часу, НКЦ застосовують як харчову добавку. Вона позитивно впливає на стабілізацію суспензій водно-жирових емульсій та ін [66].

Багато досліджень спрямовано на вивчення наноцелюлози, що пов'язано з її унікальними механічними та оптичними властивостями, здатністю до біологічного розкладання та біологічної сумісності. Такі властивості розширюють спектр можливих застосувань наноцелюлози: в композиційних матеріалах, у виробництві паперу, пакувальних матеріалах, електроніці, в захисних покриттях, косметичі і медичних препаратах [72 – 74].

Нанофібрильована целюлоза характеризується наявністю кристалічної і аморфної області целюлозного ланцюга, в той час як нанокристалічна целюлоза в основному складається з кристалів целюлози. Виділення наночастинок

целюлози з рослинної сировини переважно здійснюється в два етапи. На першому етапі відбувається повне або часткове видалення лігніну, геміцелюлоз та інших складових рослинної сировини, які можуть бути видалені за допомогою термохімічної обробки і вибілювання. Другий етап полягає в безпосередньому отриманні нанофібрильованої (НФЦ) або нанокристалічної (НКЦ) целюлози. Для цього застосовують найбільш поширені підходи: механічну дефібриляцію за високого тиску, хімічну обробку та ін. Розробляються схеми одержання наноцелюлози в промислових масштабах за зниженої вартості. Такі проекти реалізуються в Фінляндії, Сполучених Штатах Америки, Канаді та інших краях.

Для одержання наноцелюлози частіше використовують вибілену крафт-целюлозу (сульфатну целюлозу) [75 – 80], а також вибілену сульфітну целюлозу [81 – 82], отриману із деревини. Нажаль запаси деревини щороку знижуються та довго відновлюються, крім того існує конкуренція між галузями промисловості, які використовують деревину в великих обсягах (будівельна, меблева, целюлозно-паперова та інші).

Тому виникає інтерес до альтернативних джерел одержання целюлози, наприклад, сільськогосподарських культур і продуктів їх перероблення. Попит на такі культури збільшується, оскільки вони щорічно відновлюються і не потребують великих витрат енергії для перероблення [83]. На відміну від деревини, в якій целюлозне волокно знаходиться у вторинній стінці клітин, мікрофібрили сільськогосподарських культур легше відокремити від первинної стінки [84], і фібриляція цієї сировини вимагає менших витрат енергії. За літературними даними, нанофібрилярну целюлозу можна одержати з м'якоті цукрових буряків [85 – 86], пшеничної соломи та лушпиння сої [83], сизалю [87] і жому [88], пальмового дерева [89], рами [88], моркви [90] та ін.

Для одержання нанокристалічної целюлози в основному використовують кислотний гідроліз для розчинення та видалення аморфної частини целюлози. Так, наприклад, вченими Канадського дослідного інституту рослинної сировини та паперу (Pulp and Paper Research Institute of Canada, Canada)

розроблено спосіб одержання наноцелюлози з мікрокристалічної целюлози шляхом механохімічної обробки [91]. Комерційний зразок целюлози подрібнювали в млині та проводили гідроліз розчином сульфатної кислоти з концентрацією 60 % за гідромодуля 7,5:1, температури 70 °C та тривалості 50 хвилин. Отриману суспензію промивали центрифугуванням, проводили діаліз до досягнення нейтрального рН протягом 3 днів та обробку ультразвуком впродовж 5 хвилин. Для видалення електролітів додавали іонно обмінні смоли. Після видалення смоли проводили висушування суспензії для видалення рідини. Недоліками даного способу є значні економічні витрати, висока температура, багатостадійність і тривалість процесу одержання наноцелюлози.

В роботі [92] для одержання наноцелюлози також використовували мікрокристалічну целюлозу, яку обробляли 70 % сульфатною кислотою за гідромодуля 10:1, за температури 5 – 35 °C та тривалості від 10 до 60 хв. Для зупинки реакції гідролізу, додавали етанол. Відмивання суспензії проводили центрифугуванням використовуючи центрифугу протягом 10 хв за 4700 об/хв. Для підвищення рН до 6 – 7 проводили діаліз протягом 3 днів. Отриману суспензію озвучували на ультразвуковій установці протягом 30 хв.

Авторами роботи [93] також запропоновано спосіб одержання наноцелюлози з мікрокристалічної целюлози. Проведення даного експерименту полягає у додаванні сульфатної кислоти до 7,1 відсоткової суспензії мікрокристалічної целюлози до досягнення концентрації 64 %. Тривалість процесу становить 130 хв за контрольованої температури – 44 °C. Після закінчення часу гідролізу проводять відмивання центрифугуванням з подальшим діалізом в деіонізованій воді протягом одного тижня. Для гомогенізації суспензії проводять пропускання через гомогенізатор Ultra-Turrax T 25 (Франція) та обробку ультразвуком на диспергаторі Branson 250. Для запобігання розвитку мікроорганізмів в суспензії додають декілька крапель хлороформу.

Для одержання наночастинок целюлози кислотним гідролізом з використанням 63,7 % сульфатної кислоти та за температури 45 °C



використовували целюлозу, отриману з вівсяного лушпиння [94]. Гідроліз проводили за гідромодуля 10:1 та інтенсивному перемішуванні, тривалість становила 30 та 60 хв. Отриману суспензію також відмивали від залишку сульфатної кислоти центрифугуванням за 10 тис. об/хв протягом 10 хв, для досягнення рН значення 6 – 7 проводили діаліз в проточній дистильованій воді протягом 3 – 4 днів. Відмиту суспензію озвучували 15 хв для гомогенізації, додавали декілька крапель хлороформу та зберігали в холодильнику [94].

Одержання наноцелюлозних волокон із сульфатної вибіленої целюлози із лляних волокон запропоновано в роботі [95]. Підготування водної суспензії волокон наноцелюлози проводять кислотним гідролізом протягом 4 год в 55 % сульфатній кислоті за температури 55 °С та безперервному перемішуванні. Після завершення гідролізу отриману суспензію охолоджують в холодній воді. Відмивання суспензії від кислоти проводять багаторазовим центрифугуванням та наступною нейтралізацією 1% - вим мас. розчином NaOH.

Суть розглянутих способів одержання наноцелюлози полягає у дії кислоти на аморфну частину целюлозних фібрил. За оптимальних умов тривалості, температури та концентрації кислоти відбувається руйнування аморфної частини, а кристалічна залишається незмінною. Таким чином, отримують нанокристали целюлози, яким характерні властивості хірального нематичного кристалу. Механічні властивості нанокристалічної целюлози, такі як модуль Юнга лежать в межах 130 – 250 ГПа [96, 97]. Значення близькі до модуля пружності ідеального кристалу природної целюлози (167,5 ГПа) [98, 99]

Розглянуті способи одержання наноцелюлози базуються на використанні сульфатної кислоти високої концентрації, що потребує значних економічних витрат на забезпечення виробництва кислотостійкими апаратами, а також на регенерацію та очищення стічних вод після промивання целюлози від залишків сульфатної кислоти.

У роботі [100] для одержання целюлозних нанофібрил використовували комбінований механо-хімічний спосіб. Плоди пальмового дерева піддавали натронному варінню з подальшим вибілюванням. Вибілену целюлозу (10 г)

піддавали гідролізу в 30 % розчині  $\text{H}_2\text{SO}_4$  за температури  $60\text{ }^\circ\text{C}$  і гідромодуля 17,5 : 1 протягом 2 г. Процес гідролізу зупиняли додаванням холодної дистильованої води, суспензію центрифугували зі швидкістю 11000 об/хв. протягом 10 хв і збирали осад. Відмивання повторювали до досягнення нейтрального рН суспензії. Для гомогенізації суспензію пропускали через гомогенізатор високого тиску НРН 2000/4, ІКА компанії Königswinter (Німеччина) 30 разів за тиску 50 МПа. Використовуючи підхід поєднання механо-хімічних методів обробки целюлози вдалося одержати целюлозні фібрили діаметром 5-10 нм [100].

Таким чином, процеси поєднання гідролізу сульфатною кислотою і гомогенізації під високим тиском можуть бути використані як ефективний хіміко-механічний процес для виробництва наноцелюлози з целюлози різної рослинної сировини.

Розповсюдженими методами одержання нанофібрильованої целюлози з 80-х років минулого століття були механічні методи обробки целюлозної сировини. Групи дослідників розробили спосіб одержання нанофібрил з використанням гомогенізатору Gaulin з тиском 55 МПа [101 – 103]. Даний підхід полягав у пропусканні деревної маси через отвір малого діаметру під значним тиском. Масу декілька разів (8-10) пропускали через зазори гомогенізатора для одержання стійкого гелю [101]. Температуру процесу підтримували в діапазоні  $70 - 80\text{ }^\circ\text{C}$  під час гомогенізації, для чого використовували охолодження водою.

Пізніше було розроблено альтернативний гомогенізатору Gaulin мікрофлюїдезатор (Microfluidics Corporation), в якому деревна маса проходить через тонкі Z-подібні камери з розмірами каналів 200-400 мкм під високим тиском до 207 МПа [104]. Швидкість зсуву за таких умов дуже висока (до  $10^7\text{ c}^{-1}$ ) призводить до утворення дуже тонких нановолокон целюлози. Застосування механічної обробки потребує багатократного пропускання маси через отвори різних розмірів для підвищення ступеня фібриляції. Кількість таких пропускань варіюється до 10 разів [105, 106] і навіть до 30 [107], що потребує значних

витрат енергії для виробництва nanoцелюлози, що, в свою чергу, обмежує можливе розширення масштабів виробництва і призводить до негативного екологічного впливу.

Для зменшення енергетичних витрат розроблено методику попередньої хімічної обробки целюлози з метою зменшення сили зв'язків між молекулами. В даний час, широко використовується попередня обробка целюлози 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил (TEMPO). Крім того, використання окисника TEMPO дозволяє одержати целюлозу з карбоксильними та альдегідними групами [108]. Основний принцип даного методу попередньої обробки полягає в окисненні целюлозних волокон шляхом додавання до водного розчину гіпохлориту NaClO целюлозної суспензії в присутності каталітичних кількостей TEMPO і NaBr за рН 10-11 і кімнатної температури. Первинні гідроксильні групи целюлози селективно перетворюються в карбоксильні групи через альдегідні групи під дією NaClO. В результаті нанофібрили у волокнах відокремлюються одна від одної через сили відштовхування між карбоксильними групами. Із збільшенням витрат NaClO, збільшується кількість карбоксильних груп на поверхні целюлози [109].

Застосування попередньої обробки в середовищі TEMPO описано авторами роботи [110]. Сульфатну вибілену хвойну целюлозу (1 г) хімічно модифікували реакцією поверхневого карбоксилювання у воді (100 мл) в умовах навколишнього середовища з використанням каталізатору TEMPO (1 ммоль/л), броміду натрію (10 ммоль / л ) і гіпохлориту натрію (10 ммоль / г ). Модифіковану целюлозу з вмістом карбоксильних груп 1,7 ммоль/г розчиняли у воді для одержання суспензії з концентрацією 0,5 % і диспергували до нанофібрил пропусканням суспензії через систему високого тиску (HJP-25001, Sugino Machine) п'ять разів. Концентрацію отриманої нанофібрильованої целюлозної суспензії встановлювали 0.4 – 2 % шляхом розведення водою або конденсації в випарнику за температури 45 °C при зниженому тиску.

Інтерес до нанофібрильованої целюлози значно зростає. Протягом останнього десятиліття, цей біонаноматеріал здебільшого використовували в

нанокомпозитах для їх зміцнення. Її нанорозмірні частинки мають здатність формувати сильну заплутану нанопористу сітку. Розвиваються нові способи механічної обробки, а також способи попередньої і подальшої обробки целюлози, що дозволяє знизити рівень споживання енергії та виробляти нові типи НФЦ – матеріалів в промислових масштабах одержання. Крім того, дослідження показали значні захисні властивості НФЦ.

Враховуючи попередні твердження, необхідним є створення нової технології одержання наноцелюлози яка б задовільняла технічним, економічним та екологічним вимогам.

### **1.3 Використання наноцелюлози в композиційних матеріалах**

Наноцелюлоза, яка отримана з целюлозної сировини – деревини та НДРС, може використовуватися як матеріал для одержання наноцелюлозних плівок, що мають високу міцність та прозорість. Також перспективним напрямом використання наноцелюлози є її застосування в покриттях для надання їм адгезійних властивостей. При цьому наноцелюлозну суспензію можна рівномірно наносити на полімерні пластикові плівки і, таким чином, контролювати та змінювати властивості її плівок [111].

Можливе використання невеликих кількостей наноцелюлози як добавки до композиційних полівінілових плівок. Введення наноцелюлози відбувається до підготовленої суспензії полімеру, змішується та виготовляються плівки [111]. Застосування наноцелюлози як покриття також можливе у целюлозно-паперовому виробництві. Нанесення тонкого рівномірного шару наноцелюлозного гелю на поверхню паперу, змінює його механічні властивості, а також знижується паропроникність [112, 113]. Це відбувається за рахунок заповнення наночастинками целюлози пор, що утворюються в листі паперу у процесі його формування. Зменшення пористості поверхні паперу також підвищує стійкість до жиропроникності. Використання такого інноваційного

матеріалу дозволить замінити полімерні та покриття металевою фольгою, що наносяться на папір [114].

Дослідження в даному напрямку дозволять використовувати вітчизняні природні матеріали для зміцнення та покращення бар'єрних властивостей целюлозно-паперових виробів. А додавання наноцелюлози у композиції пластиків дозволить створити міцний матеріал, що схильний до біологічного розкладання та зменшити негативний вплив на навколишнє середовище.

Існує декілька способів введення наноцелюлозних фібрил (НЦФ) в масу для виготовлення паперу. НЦФ додають безпосередньо до підготовленої паперової маси з додатковим введенням стабілізатору або без нього. Також наноцелюлоза може бути змішана з певним компонентом паперової композиції: наповнювачем або довгою волокнистою фракцією. Наночастинки целюлози осідають на поверхні компонента шляхом обробки стабілізуючими добавками. Еріксен та ін. [115] додавали НФЦ безпосередньо в термомеханічну масу без використання утримувача. Автори інших робіт [116 – 118] додають нанофібрильовану целюлозу до паперової маси після її обробки утримуючими компонентами. Sehaqui з співавторами [119], попередньо змішували наноцелюлозу з компонентом паперової маси перед її додаванням в деревну масу. Дослідження показали покращення міцності і оптичних властивостей паперу. Наприклад, додавання 10% гомогенізованої НФЦ під час виробництва паперу з крафт-целюлози хвойних порід призводить до збільшення щільності паперу на 30 – 50 % [119].

Фібрильована наноцелюлоза – новий матеріал, в якому фібрили, в залежності від ступеня фібриляції, можуть бути у вигляді агрегатів або поодиноких фібрил. Такий матеріал має дуже високу питому площу поверхні, покриту гідроксильними групами, а, в разі окислення НФЦ, також карбоксильними і карбонільними групами. НФЦ є гідрофільним матеріалом і утворює гелі за низьких концентрацій. Тому в процесі папероутворення оптимальна концентрація нанофібрильованої целюлози становить 0,01% і витрата її не більше 1 % від об'єму паперової маси за умови, що концентрація в

напірному ящику становить приблизно 1 %. Додавання нанофібрильованої целюлози призводить до збільшення в'язкості води і зменшує швидкість зневоднення паперової суспензій. Введення 3 % НФЦ приблизно в два рази збільшує тривалість зневоднення целюлозної маси. В роботі [116] повідомляється про збільшення часу дренажу на 10-50 % після введення 2,5 % НФЦ в масу і  $\text{CaCO}_3$  з використанням стабілізатору. Можливим поясненням позитивного ефекту утримувача є те, що при осіданні НФЦ на волокнах під час папероутворення, пори в листі залишаються відкритими під час дренажу і, таким чином, сповільнюється зневоднення паперової маси.

Petroudy та ін. використовували нанофібрильовану целюлозу, отриману з жому, як добавку у виробництві паперових мішків [120]. При цьому НФЦ додають в композицію і перемішують протягом 20 хвилин з наступним введенням низькозаміщеного катіоніту поліакриламід (К-ПАМ). Після 20 хвилин додаткового перемішування виготовляли відливки. Встановлено, що поєднання 0,1 % К-ПАМ і 1 % НФЦ збільшує показник міцності на розрив паперу від 43 кНм/кг до 55 кНм/кг без збільшення часу зневоднення. Також автори вказують на те, що вибором оптимального співвідношення НФЦ і стабілізатора можна одержати відливки без збільшення тривалості їх зневоднення [120].

В роботі [115] повідомляється про збільшення щільності відливок термомеханічної маси на 4 – 30 % із введенням 4 % НФЦ суспензії.

У роботі [121] показано, що спосіб одержання НФЦ, а також склад і товщини покриття, мають важливе значення для якості паперових покриттів. Для деяких матеріалів достатньо тонкого шару для зміни властивостей поверхні, а, наприклад, для покращення захисних властивостей необхідний більш товстий шар НФЦ.

Нанесення наноцелюлозного покриття на поверхню паперу здійснюється традиційними способами, такими як покриття під тиском, нанесення покриття валиком або шабером. Нанесення НФЦ також здійснюють методом розпилення. Перевагою останнього методу є те, що дуже тонкий шар покриття можна

рівномірно розподілити по всій поверхні паперу. Головним недоліком є те, що для здійснення даного методу необхідно застосовувати суспензію НФЦ низької в'язкості, тобто з низьким вмістом волокон, що зменшує кількість наночастинок целюлози на поверхні паперу. Додавання більшої кількості водної суспензії наноцелюлози для покриття паперового полотна збільшує енергетичні витрати у процесі подальшого сушіння [121].

Нанопібрили утворюють мережеву сітку на поверхні паперу так само, як і целюлозні волокна. Через велику кількість фібрил на грам матеріалу та утворення великої кількості зв'язків між целюлозними волокнами відбувається утворення так званого нанопаперу. Нанопібр має високу міцність та щільність, на що вказують роботи [119, 122, 123]. Введення шару НФЦ на поверхню паперової основи, здійснює незначний вплив на показник міцності на розтяг. Наприклад, покриття в  $8 \text{ г/м}^2$  НФЦ збільшує індекс на розтяг від  $35 \text{ Н}\cdot\text{м/г}$  до  $40 \text{ Н}\cdot\text{м/г}$  [88]. Таким чином, покриття з НФЦ може внести свій вклад в міцність паперу, але слід зазначити, що міцність паперу не є адитивною властивістю.

Автори робіт [124, 125] використовували НФЦ як покриття для підвищення жорсткості картону. Встановлено, що жорсткість на вигин картону істотно збільшується шляхом послідовних циклів змочування і сушіння. Збільшення жорсткості на вигин спостерігається для зразків з покриттям НФЦ у порівнянні з контрольними зразками, які повторно змочували водою замість НФЦ. З метою підвищення гладкості паперу наносили попередній покривний шар з модифікованого карбонату кальцію і латексу перед нанесення НФЦ-шару [125]. Застосування попереднього покриття зменшує поглинання води і структуру паперу. На рисунку 1.4 наведено для порівняння СЕМ знімки паперу без та з нанесеним наноцелюлозним покриттям. Нанесення шару наноцелюлози на відливки робить їх поверхню більш гладкою та рівномірною. Пори, що утворюються в результаті формування полотна, заповнюються наночастинами целюлози та створюються додаткові водневі зв'язки. За рахунок зниження пористості паперу зростає його щільність та міцність [121].

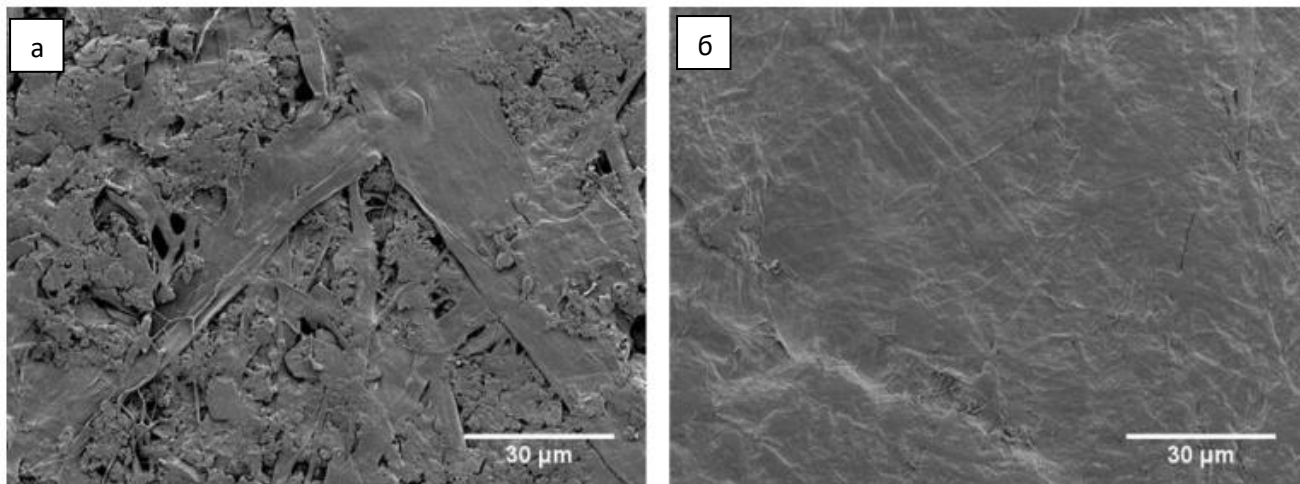


Рисунок 1.4 – СЕМ зображення поверхні паперу з композиції ТММ та глини до (а) та після (б) нанесення шару наноцелюлозного покриття [121]

Таким чином, використання наноцелюлози в композиційних матеріалах підвищує фізико-механічні показники і покращує показники якості матеріалів, що свідчить про необхідність продовження досліджень з розробки технологій одержання і впровадження наноцелюлози у виробництво різних видів продукції.

#### **1.4 Вибір напрямку досліджень**

Розвиток сучасних функціональних наноматеріалів спрямований на одержання нових матеріалів з унікальними властивостями, здешевлення процесів виробництва, а також забезпечення їх екологічної безпечності. Перспективним напрямом наукових розробок є використання природнього полімеру – целюлози – для створення наноматеріалів. Наноцелюлоза знаходиться в центрі промислового і наукового інтересу та розглядається як новий біоматеріал. Потенційні сфери застосування наноцелюлози варіюють від створення нових видів комерційно корисних матеріалів та застосування їх у медицині та електроніці до використання в харчовій і фармацевтичній промисловостях.



У світовій практиці основною сировиною для одержання целюлози, придатної для перероблення на наноматеріали, є деревина, запаси і приріст якої не можуть забезпечити зростаючі потреби виробництва. Особливо це актуально для країн, які мають обмежені запаси вільної деревини, зокрема для України. Тому розробка та впровадження нових технологічних схем одержання целюлози для подальшої хімічного перероблення з вітчизняної недеревної рослинної сировини, є актуальною науково-практичною задачею.

морфологічних частин рослин може коливатися в залежності від виду і сорту рослини, вегетативного періоду, місця вирощування та способу збору. Так, наприклад, у соломі пшениці стебло містить 57...73 % від загальної маси, листя – 18...30 %, колос – 1...10 % [43]. Проведеними нами попередніми дослідженнями показано, що максимальна частка найбільш цінного луб'яного волокна до 90 % знаходиться у верхівках рослини. При цьому основна серединна частина стебла містить луб'яного волокна тільки 60 % від маси стебла. Щільність стебла збільшується від прикорінної частини до верхівки за рахунок збільшення масової частки луб'яного волокна у стеблі. Частка листя і колосся у загальному фракційному складі, наприклад, кенафу коливається від 3 до 12 % у залежності від періоду вегетативної зрілості культури [126].

Однорічні рослини містять менш однорідні волокна, ніж деревина. Тому анатомічна будова залишків рослинних відходів має важливе значення у виборі сировини для одержання целюлози. Основними компонентами рослинної сировини є целюлоза, геміцелюлози та лігнін, вміст яких в залежності від виду та генотипу, а також часу збору врожаю можуть варіюватися.

Тому на основі проведеного аналізу літературного огляду можна стверджувати про необхідність проведення досліджень з одержання із недеревної рослинної сировини целюлози, придатної для хімічного перероблення, зокрема із стебел пшеничної соломі і міскантусу, волокон кенафу і льону; а отриману целюлозу застосовувати для одержання нового матеріалу – наноцелюлози – та композиційних матеріалів на її основі.

**Об’єктом** дослідження є процес одержання органосольвентної целюлози із вітчизняної рослинної сировини, наноцелюлози і композиційних матеріалів на її основі.

**Предметом** дослідження – технологічні параметри процесів одержання із рослинної сировини органосольвентної целюлози, наноцелюлози та композиційних матеріалів на її основі.

**Мета дослідження** полягає у розробці нової ресурсоощадної технології одержання із вітчизняної рослинної сировини наноцелюлози та композиційних матеріалів на її основі.

У відповідності з поставленою метою вирішувались такі основні задачі:

- одержати із вітчизняної рослинної сировини целюлозу екологічно більш безпечними органосольвентними способами делігніфікації;
- встановити закономірності впливу основних технологічних факторів процесів одержання із органосольвентної целюлози наноцелюлози на показники її якості;
- розрахувати експериментально-статистичні моделі досліджених процесів одержання наноцелюлози та здійснити пошук оптимальних значень технологічних параметрів цих процесів;
- розробити технології одержання композиційних матеріалів на основі наноцелюлози із стебел і волокон вітчизняної НДРС.

## **Висновки до розділу 1**

1. Показано, що хімічний склад недревної рослинної сировини, зокрема стебла пшеничної соломи і міскантуса, волокон льону і кенафу, близький до хімічного складу листяних порід деревини, що дозволяє використовувати їх як сировину для одержання целюлози для розширення сировинної бази підприємств целюлозно-паперової і хімічної промисловості та збереження лісових насаджень.

2. Встановлено, що вибір способу варіння целюлози має важливе значення для покращення економічних та екологічних показників виробництва целюлози.

Використання органічних окисників та об'єднання стадій варіння та вибілювання, дозволяє одержати придатну для хімічного перероблення целюлозу з мінімальним вмістом лігніну та екстрактивних речовин,.

3. Встановлено, що механічні методи одержання наноцелюлози потребують високих енергетичних затрат; хімічні методи за рахунок використання, мінеральних кислот високої концентрації забруднюють довкілля, а ферментивні способи – довготривалі і мають високу собівартість. Тому існуючі схеми одержання наноцелюлози потребують вдосконалення з економічною та екологічною точок зору.

4. Показано, що наноцелюлоза має такі унікальні властивості, як: високі значення міцності, щільності, прозорості, термостійкості; здатність утворювати плівки, та може бути використана як наповнювач та зміцнююча добавка у виробництві паперу та картону.

5. Встановлено, що нанофібрильована целюлоза має більш широке практичне використання ніж нанокристалічна целюлоза і тому створення альтернативного способу її одержання із НДРС без використання дорогавартісних реактивів та енергетичних затрат на гомогенізацію наноцелюлози є актуальною науково-практичною задачею.

## РОЗДІЛ 2

### МАТЕРІАЛИ, МЕТОДИ ТА МЕТОДИКИ ДОСЛІДЖЕННЯ

#### 2.1 Характеристика вихідної рослинної сировини і хімікатів

У роботі як сировина для одержання целюлози і наноцелюлози використовувалися стебла і волокна різних представників недеревної рослинної сировини (НДРС), а також для порівняння – сульфатна хвойна вибілена целюлоза.

У табл. 2.1 наведено хімічний склад стебел і волокон недеревної рослинної сировини, що використовувалися в подальших дослідженнях для одержання целюлози, і для порівняння хімічний склад найбільш розповсюджених представників хвойних і листяних порід деревини.

Таблиця 2.1

**Хімічний склад рослинної сировини, % від маси а.с.с**

Рослинна сировина	Целюлоза	Лігнін	Розчинність у		СЖВ	Пентозани	Зольність
			воді	NaOH			
Стебла пшеничної соломи	46,2	18,6	6,0	36,2	4,6	26,4	4,2
Волокно льону	61,2	13,6	3,2	11,3	2,7	11,9	1,6
Волокно кенафу	52,4	15,9	8,9	24,8	2,2	22,3	2,1
Стебла міскантусу	49,7	27,6	1,84	25,83	1,8	26,9	1,1
Ялина [56]	46,1	28,5	7,3	18,3	2,9	10,7	0,2
Береза [56]	41,0	21,0	2,2	11,2	1,8	28,0	0,5

Із даних табл. 2.1 видно, що за хімічним складом різні представники недеревної рослинної сировини не рівноцінні для виробництва целюлози. Стебла і волокна НДРС відрізняються від деревини більшим вмістом речовин,

що екстрагуються лугом, і мінеральних речовин (зольністю). Але за вмістом інших компонентів – целюлози, пентозанів, смол, жирів, восків (СЖВ) і лігніну – стебла НДРС близькі до листяної деревини, що є свідченням можливості їх подальшого використання для одержання целюлози.

За даними таблиці 2.1 видно, що НДРС мають вміст целюлози в межах 46 % – 52 %, що є на рівні вмісту целюлози у деревині або навіть перевищує, як у волокнах льону. Волокна льону мають найвищий вміст целюлози та найменший вміст лігніну, що дозволяє скоротити енергетичні та хімічні витрати на виробництво з них целюлози.

Характерною особливістю недеревної рослинної сировини є високий вміст в них мінеральних речовин (зольність), що потрібно враховувати в процесах одержання із НДРС целюлози.

В дослідженнях з одержання наноцелюлози використовували сульфатну хвойну вибілену целюлозу ВАТ "Архангельський ЦПК", хімічний склад якої наведено в таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

**Хімічний склад сульфатної хвойної вибіленої целюлози,  
% від маси а.с.с**

Сировина	$\alpha$ -Целюлоза	Пентозани	Лігнін	Зола
Сульфатна хвойна вибілена целюлоза	92,3	5,7	0.23	0,21

В дослідженнях з одержання наноцелюлози використовувалась 4 % суспензія сульфатної хвойної целюлози зі ступенем млива 93 °ШР (Шоперр-Ріглера). Розмелювання сульфатної хвойної вибіленої целюлози проводили на розмелювальному лабораторному комплексі ЛРК – 1 (УкрНДІП, Україна) з присадкою алмазної гарнітури 0,1 – 0,4 мм. Ступінь помелу (°ШР) визначали через кожні 10 хвилин на апараті СР-2.

Для проведення гідролізу використовувалась сульфатна кислота (чда). Для визначення її точної концентрації перевіряли густину кислоти за допомогою аерометра. Відповідно до таблиці густини та концентрації кислоти розраховували кількість  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , необхідної для проведення експерименту.

## **2.2. Методики експеременту**

### **2.2.1 Методики одержання органосольвентної целюлози**

Для одержання целюлози використовували органосольвентний спосіб делігніфікації рослинної сировини, який є екологічно більш безпечним у порівнянні з традиційними сульфатним та сульфідним методами виробництва целюлози, що є найбільш розповсюдженими у світовій целюлозно-паперовій промисловості (ЦПП).

**Методика одержання целюлози з використанням ізобутанолу.** Висушену на повітрі соломку пшениці, заготовлену після закінчення вегетаційного періоду, очищали від листя, колосся, колінець, трухлявини, корінців та інших забруднень, механічно подрібнювали спеціальним лабораторним ножом для одержання січки і фракціонували за допомогою набору сит. Для проведення експериментів використовували фракцію, що пройшла через сито з круглими отворами діаметром 5 мм і залишилася на ситі з діаметром отворів 2 мм.

Фракцію, що пройшла через сито з діаметром 2 мм додатково розмелювали сухим способом на розмелювальному пристрої та просіювали через сито з діаметром отворів 1 мм. Отримані фракції пшеничної соломи – січка пшеничної соломи розмірами 2 – 5 мм та порошкоподібну масу пшеничної соломи – зберігали в ексикаторах для підтримання постійної вологості.

Визначення коефіцієнту сухості та хімічного складу (залишкового вмісту мінеральних речовин, пентозанів і компонентів, що екстрагуються спирто-бензольною сумішшю) проводили за стандартною методикою [127], а

визначення вмісту залишкового лігніну проводили відповідно до ГОСТу 11960 [128].

Оргагосольвентна делігніфікація стебел пшеничної соломи з використанням *ізобутилового спирту* та гідроксиду калію проводилась за наступною методикою. Підготовлену січку соломи завантажували в сталі автоклави і заливали варильним розчином, який містив ізобутиловий спирт і гідроксид калію, дистильовану воду та каталізатор. До складу варильного розчину реагенти додавали в наступних співвідношеннях: ізобутиловий спирт – дистильована вода 50 : 50 за об'ємом, витрати гідроксиду калію - 10 % від абсолютно-суха сировина (а.с.с.), каталізаторів: гідразину – 15 % від а. с. с. та антрахінону - 0,1 % від а. с. с., за гідромодуля 6 : 1. Автоклави занурювали в гліцеринову баню та витримували протягом 60 до 240 хв, за температури 140-160 ( $\pm 2$ ) °С з використанням гідразину як каталізатору, та тривалістю від 30 хв до 90 хв за температури 150 – 180 °С – з використанням антрахінону. Після варіння автоклави охолоджували проточною водою, сировину вивантажували на фільтрувальну воронку, та відбирали відпрацьований варильний розчин для його подальшої регенерації. Потім одержану целюлозу кількісно переносили в склянку і заливали 5 % розчином КОН на 30 хв, промивали гарячою дистильованою водою до нейтральної реакції. Відібраний відпрацьований щолок використовували для подальшої регенерації шляхом розділення на два шари. Розшарування відпрацьованого щолоку відбувається природним чином на нижній водний шар, що містить розчиненні речовини, екстраговані з рослинної сировини та верхній шар, що містить ізобутиловий спирт. Верхній шар повторно направляли для приготування варильного розчину, а нижній шар відфільтровували і тверду фазу, що містить лігнін, направляли для подальшого використання, наприклад, на виробництво паливних пелет або добрив чи для гуміфікації ґрунтів. Воду направляли на очищення та повторне використання в процесі одержання целюлози.

Для зниження вмісту залишкового лігніну та мінеральних речовин в одержаній целюлозі, а також для надання їй білості, з нею проводили додаткову

термохімічну обробку в розчині оцтової кислоти та пероксиду водню за співвідношення 70:30 впродовж 120 хв за температури  $97 \pm 2$  °С.

**Методика одержання органосольвентної целюлози з використанням оцтової кислоти та пероксиду водню.** За другою схемою одержання целюлози із НДРС, попередню обробку підготовленої сировини проводили розчином NaOH з концентрацією 5 % [129]. Наважку сировини поміщали в скляну термостійку колбу місткістю 1 л заливали 5 % розчином NaOH, гідромодуль обробки 10 : 1, ретельно перемішували, колбу встановлювали на водяну баню та підключали до зворотнього холодильника, температура процесу становила  $97 \pm 2$  °С. Попередню лужну обробку проводили тривалістю 60, 120, 180 та 240 хв. Після закінчення обробки розчин зливали, а отриманий волокнистий напівфабрикат (ВНФ) промивали теплою дистильованою водою до нейтрального рН, віджимали та висушували на повітрі для визначали показників якості.

Для одержання целюлози з ВНФ проводили варіння в суміші льодяної оцтової кислоти і пероксиду водню, які утворюють peroцтову кислоту (ПОК). Для приготування реакційних сумішей використовували льодяну оцтову кислоту та 35 %-вий розчин пероксиду водню у співвідношенні 70 : 30 за об'ємом.

Варіння проводили в скляних термостійких колбах з підключеними зворотними холодильниками за температури  $97 \pm 2$  °С за тривалості 90, 120, 150 і 180 хв. Отриману органосольвентну солом'яну целюлозу промивали теплою дистильованою водою до нейтрального рН, віджимали і висушували на повітрі для визначення показників якості.

Для одержання целюлози, придатної для подальшого хімічного перероблення, із волокон льону і кенафу та стебел міскантусу проведено варіння целюлози у дві стадії за наступною методикою. На першій проведено обробку волокон НДРС у суміші льодяної оцтової кислоти і 35 %-го пероксиду водню у співвідношенні 70:30. Наважку сировини в 10 г переносили в



термостійку колбу та додавали варильний розчин, гідромодуль (ГМ) варіння становив 10 : 1. Варіння проводили в колбах зі зворотними холодильниками, за температури  $97 \pm 2$  °C з метою дослідження впливу тривалості варіння від 60 до 240 хв. на показники отриманого продукту. Отриману целюлозу промивали теплою дистильованою водою до нейтрального рН. На другій стадії проведено лужну обробку целюлози 5 % та 20 % розчином NaOH з ГМ 12:1, тривалість обробки становила 120 та 60 хв., відповідно. Температура процесу знижувалася від 70 до 20 °C. Целюлозу промивали гарячою дистильованою водою до нейтрального рН. В отриманих зразках целюлози визначали вихід, вміст залишкового лігніну та золи [127].

Такий режим приготування був визначений як оптимальний на основі проведених попередніх досліджень [130].

На другому етапі лужної обробки ВНФ целюлози з міскантусу проводили її термохімічну обробку розчином розчину NaOH 7% протягом 15 – 240 хв за співвідношенні рідина та тверда речовина 12: 1 при температурі  $97 \pm 2$  °C. Після цього органосольвентну целюлозу з міскантусу (ОМЦ) промивали гарячою дистильованою водою до нейтрального рН і зберігали в герметичних упаковках у сталих температурних умовах. Параметри якості зразків отриманих органосольвентних целюлоз із досліджених НДРС визначали за стандартними методиками [131].

Щолок після пероцтового варіння збирали в окремі ємності, з якого відфільтровували осад - лігнін, а відфільтрований розчин переганяли для одержання оцтової кислоти для повторного її використання в процесі варіння.

### **2.2.2 Методики одержання наноцелюлози з сульфатної хвойної вибіленої целюлози та органосольвентної целюлози із недеревної рослинної сировини**

**Методика проведення гідролізу.** Для одержання наноцелюлози наважку 4% суспензії розмеленої целюлози переносили в термостійку колбу та додавали

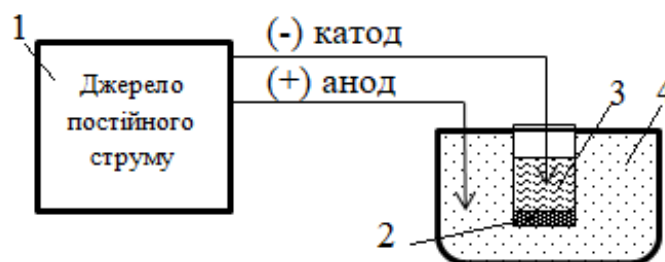
необхідну кількість сульфатної кислоти у співвідношенні рідини до твердої фази 44:1. Гідроліз розмеленої целюлози проводили розчинами сульфатної кислоти з концентрацією від 20 % до 64 %, протягом 5 – 60 хвилин. Розрахована кількість сульфатної кислоти відповідної концентрації повільно додавали в колбу з суспензією целюлози, а обсяг кислоти з концентрацією вище 50 % - по краплях. Температуру реакційної суміші підтримували в межах від  $20 \pm 1$  °C до  $60 \pm 3$  °C. Після закінчення часу реакції гідроліз зупиняли додаванням 10-кратного об'єму дистильованої води і охолоджували суспензію до кімнатної температури.

Для одержання наноцелюлози з органосольвентної целюлози з різних представників НДРС проводили гідроліз вологої целюлози розчином сульфатної кислоти з концентрацією 43, 50 та 64 %, гідромодуль становив 10 : 1. Для дослідження впливу температури на показники якості наноцелюлози проводили дослідження за 20, 40 та 60 °C. Після закінчення часу гідролізу від 30 до 90 хв отриману суспензію целюлози заливали дистильованою водою з метою примусового зупинення реакції та зниження концентрації реагенту. Отриману суспензію наноцелюлози направляли на подальше очищення.

**Методика очищення наноцелюлозної суспензії.** Для відмивання наноцелюлози від залишків кислоти проводили її центрифугування зі швидкістю 8000 об/хв. тривалістю 10 хв. Рідину над осадом зливали та додавали нову порцію дистильованої води, інтенсивно перемішували та проводили повторне центрифугування. Етап центрифугування для суспензій наноцелюлози, гідролізованих кислотою з концентрацією до 45 %, проводили до досягнення рН на рівні 6 – 6,5, а для суспензії наноцелюлози після гідролізу більш високої концентрації проводили 3-х кратне центрифугування до досягнення рН на рівні 2,5 – 3, після чого проводили електродіаліз протягом 12 – 24 годин для досягнення рН розчину 6 - 7.

Оскільки розчин наноцелюлози після гідролізу являє собою колоїдну систему з наявністю електролітів, що викликають його дестабілізацію, тому необхідно проводити додаткове очищення наноцелюлози, наприклад, методом

діалізу. Суть методу полягає в тому, що молекули з нижчою молекулярною масою (в нашому випадку – молекули сульфатної кислоти) можуть бути відділені від основної колоїдної системи за допомогою напівпроникної перегородки (мембрани). Модифікованим методом діалізу є електродіаліз. Він оснований на тому, що процес очищення із колоїдної системи електролітів можна прискорити за допомогою електричного струму. На рисунку 2.1 наведено схему електродіалізу.



1 – джерело постійного електричного струму; 2 – напівпроникна аніонна мембрана МА – 41; 3 – розчин наноцелюлози для очищення; 4 – діалізатор з дистильованою водою

Рисунок 2.1 – Схема процесу електродіалізу суспензії наноцелюлози

За даною схемою електродіалізу, розчин наноцелюлози з надлишком іонів  $\text{SO}_4^{2-}$  поміщали в катодну область, а в анодну область заливали дистильовану воду і вмикали джерело постійного струму. З катодної області через мембрану МА – 41 іони  $\text{SO}_4^{2-}$  переходили в анодну область. В анодній області при електролізі води виділяється кисень та утворюються протони, які в свою чергу сприяють накопиченню сульфатної кислоти в анодній області відповідно до реакції:



Промивні води після очищення наноцелюлозної суспензії збирали і направляли для повторного електролізу розведених розчинів сульфатної кислоти для їх концентрування до 30 ÷ 44 % [132].

Після проведення очищення суспензію наноцелюлози розводили дистильованою водою до концентрації 1 %. Для визначення концентрації 2 мл суспензії переносили в попередньо зважений бюкс, висушували до постійної ваги в сушильній шафі за температури 105 °С, охолоджували та знову зважували. За різницею маси визначали масу абсолютно сухої целюлози, що міститься в 2 мл суспензії. Концентрацію визначали за формулою (2.2):

$$C, \% = \frac{100 \cdot m}{V}, \quad (2.2)$$

де:  $m$  – маса абсолютно сухої целюлози після висушування;  $V$  – об'єм суспензії наноцелюлози, взятої для висушування.

**Методика гомогенізації (ультразвукової обробки) наноцелюлозної суспензії.** Очищену суспензію наноцелюлози направляли на гомогенізацію та утворення стійкого гелю. Ультразвукову обробку проводили на ультразвуковому диспергаторі УЗДН – 2т. Для проведення ультразвукової обробки 50 см<sup>3</sup> суспензії наноцелюлози з концентрацією 1 % наливали в склянку, встановлювали її в баню з холодною водою. В суспензію наноцелюлози опускали універсальний випромінювач з частотою 22 КГц, який перетворює електричні коливання в механічно пружні і передає їх в середовище, що диспергується. Ультразвукову диспергацію проводили за кімнатної температури. Через нагрівання суспензії під час кавітації використовували водяну баню для охолодження та через кожні 10 – 15 хв змінювали воду та охолоджували розчин. Потужність ультразвукового диспергатора встановлювали на рівні 60 % від максимальної. За таких умов суспензія нагрівається повільно та не відбувається випаровування розчинника та коагуляції суспензії. Тривалість ультразвукової обробки становила від 30 до 60 хв. Отриманий гомогенізований гелеподібний розчин наноцелюлози відливали у пластикові чашки Петрі, попередньо протерті спиртом, і висушували за кімнатної температури впродовж від 2 до 5 днів в залежності від її об'єму.

### **2.2.3 Методики виготовлення і випробування лабораторних зразків цементного тіста з додаванням наноцелюлози із недеревної рослинної сировини**

#### **Визначення нормальної густоти цементного тіста**

Нормальною густотою цементного тіста вважають таку консистенцію, при якій пестик приладу Віка, занурений в заповнене тістом кільце, не доходить на 5–7 мм до пластинки, на якій встановлено кільце.

Нормальну густоту цементного тіста характеризують кількістю води замішування, яка виражена у відсотках від маси цементу (звичайно 20–30 %).

Перед початком випробувань перевіряють, чи вільно опускається стержень приладу Віка, а також нульове показання приладу. Кільце і пластинку змащують тонким шаром машинного мастила. Чашу сферичну протирають вологою тканиною.

У сферичну чашу відважують 400 г цементу. Потім роблять в цементі заглиблення, в яке заливають за один раз воду в кількості, необхідній (орієнтовно) для одержання цементного тіста нормальної густоти. Заглиблення засипають цементом і через 30 с після доливання води спочатку обережно перемішують, а потім енергійно розтирають тісто лопаткою. Тривалість перемішування і розтирання лопаткою складає 5 хв з моменту заливання водою.

Після закінчення перемішування кільце швидко наповнюють за один раз цементним тістом і 5–6 раз струшують його, стукаючи пластинкою. Поверхню тіста вирівнюють, починаючи з краю кільця зрізаючи надлишок тіста ножем, протертим вологою тканиною. Негайно після цього пестик приладу підводять до зіткнення з поверхнею тіста і закріплюють стержень стопорним пристроєм, потім звільняють його і дають можливість пестика вільно занурюватися у тісто. Через 30 с з моменту звільнення стержня ведуть відлік занурення по шкалі.

Змінюючи кількість води, підбирають таку консистенцію, яка відповідає нормальній густоті. Точність відліку 0,25%.

### **Визначення термінів тужавіння**

В приладі Віка пестик змінюють на голку і підводять її до зіткнення з поверхнею цементного тіста нормальної густоти. Потім закріплений стопором стержень вивільнюють і голка вільно занурюється в тісто. Після кожного занурювання голку витирають. Визначення ведуть через кожні 10 хв.

Початком тужавіння цементного тіста вважають час, який минув від початку замішування (з моменту приливання води) до того моменту, коли голка не доходить до пластинки на 1–2 мм.

Кінцем тужавіння цементного тіста вважають час від початку замішування до моменту, коли голка занурюється в тісто не більше як на 1–2 мм.

### **Визначення границі міцності при згині і стиску**

Зібрану і промащену трьохгніздову металічну форму розміром 40x40x160 мм з насадкою закріплюють на віброплощадці і заповнюють її на 1 см у висоту розчином. Потім вмикають віброплощадку і на протязі перших 2 хв всі три гнізда форми рівномірно невеликими порціями заповнюють розчином. Після 3 хв від початку вібрації вібромайданчик вимикають, знімають форму, зрізають ножем, змоченим у воді, надлишок розчину і маркірують зразки, потім вміщують їх на  $24 \pm 2$  години у ванну з гідравлічним затвором. По закінченні часу зразки розформовують і укладають у ванну так, щоб вони не контактували один з одним.

Вода повинна покривати зразки не менше ніж на 2 см. Воду міняють через 14 діб. Через 28 діб зразки виймають з води і не пізніше ніж через 1 годину піддають випробуванню після попереднього витирання насухо. При випробуванні зразків на приладі МІІІ–100 записують показання приладів.

Границю міцності при згині вираховують як середнє арифметичне значення з двох найбільших результатів випробувань трьох зразків. Одержані після випробувань на згин шість половинок балочок зразу ж піддають випробуванню на стиск. Половину балочки вміщують між двома металічними

пластинами так, щоб її бокові грані, які при виготовленні прилягали до стінок форми, знаходились на площинах пластин, а упори пластин щільно прилягали до торцевої стінки зразка. Зразок разом із пластинами піддають стиску на пресі. Середня швидкість наростання навантаження зразка при випробуванні становить  $20 \pm 0,5$  МПа в секунду.

Границю міцності при стиску окремого зразка визначають як частку від ділення величини руйнівного навантаження на робочу площину пластини, яка дорівнює  $25 \text{ см}^2$ :

$$R_{\text{ст}} = P / F,$$

де  $P$  – руйнівне навантаження, кг;

$F$  – робоча площа пластини,  $\text{см}^2$ .

Границю міцності при стиску розраховують як середнє арифметичне результатів шести випробувань без найбільшого і найменшого показників.

У звіті про роботу приводять тему, мету і короткий зміст проведення лабораторної роботи. Одержані результати і по можливості їх обробку записують у звіт відразу після проведення експериментів.

#### **2.2.4. Методики виготовлення зразків паперу і картону із застосуванням наноцелюлози**

Стандартні зразки паперу та картону лабораторних відливок виготовлені на обладнанні Rapid-Kothen згідно з TAPPI T205 sp-02. Відливки паперу для гофрування (флютінг) масою  $125 \pm 3 \text{ г/м}^2$  виготовляли з макулатури марки МС-5Б (використані ящики із трьохшарового гофрованого картону без друку). Суміш суспензії наноцелюлози із витратою від 1 до 5  $\text{г/м}^2$  та клею "Ультрасайс 2,0 %" із витратою 0,5  $\text{г/м}^2$  паперу наносили на кожную сторону зразків паперу для гофрування за допомогою спеціального механічного пристрою. Зразки відливок висушували на повітрі, а потім на сушильному барабані. Відливки кондиціонували в камері за  $23 \text{ }^\circ\text{C}$  і 50% вологості протягом 24 годин до визначення їх механічних параметрів.

Зразки відливков офсетного паперу масою  $70 \pm 3$  г/м<sup>2</sup> виготовляли з сульфатної вибіленої хвойної та листяної целюлози у співвідношенні 1:1 з додаванням крохмалю, каоліну та наноцелюлози. Вибілену целюлозу розмелювали до 35 °ШР. Витрати крохмалю та каоліну становило відповідно 3% та 15%. Витрата наноцелюлози становило 3, 5, 10 та 15 кг на 1 т паперу. Зразки офсетного паперу висушували аналогічно до зразків паперу для гофрування.

Для одержання картону тарного макулатурного (тестлайнера) масою 200 г/м<sup>2</sup> використовували макулатуру марки МС-5Б. Нанесення наноцелюлози з витратою від 0,2 г до 10 г на квадратний метр тестлайнера здійснювали спеціальним механічним пристроєм, призначеним для покриття наноцелюлози. Зразки відливков висушували та зберігали до визначення фізико-механічних показників за описаною вище методикою. Зразки відливков картону для плоских шарів гофрокартону масою 175 г на квадратний метр виготовляли відповідно до стандартної методики. Клей з концентрацією 7,5% та наноцелюлозу концентрацією 1% наносили на поверхню лабораторних зразків картону. Для виготовлення цього виду картону додавали наноцелюлозу за витрат 3,5 г або 7 г на квадратний метр картону.

#### **2.2.5. Методики дослідження наноцелюлози та композиційних матеріалів на її основі**

Після одержання гомогенізованої наноцелюлозної суспензії проведено ряд інструментальних досліджень для встановлення морфології отриманих частинок наноцелюлози із недеревної рослинної сировини.

Для характеристики частинок наноцелюлози, суспендованих у водному середовищі, використовували метод динамічного розсіювання світла. Для дослідження було використано аналізатор Zetasizer Nano (Malvern Instruments, Великобританія). Суть методу полягає в тому, що броунівський рух частинок в суспензії призводить до того, що світло від променя лазера розсіюється з різною інтенсивністю. Аналіз коливань інтенсивності дозволяє визначити



швидкість броунівського руху і розрахувати розмір часток за рівнянням Стокса-Ейнштейна. Для одержання залежностей динамічного розподілу часток, розведений колоїдний розчин наноцелюлози наливали в кювету для вимірювання та встановлювали в аналізатор. За допомогою спеціального програмного забезпечення були отримані залежності розподілу часток наноцелюлози.

Для встановлення структури наночастинок целюлози отримано електронні мікрофотографії зразків суспензії на трансмісійному електронному мікроскопі TEM 125K (SEIMI, Україна) з робочою напругою 100 кВ. Розведену суспензію наноцелюлози (0,1 мас. %) наносили на тонку підложку Lacey Formvar/Carbon, 400 меш, на мідній сітці з розмірами комірок 42 мкм (TED PELLA, Inc, USA), висушували для одержання тонкої плівки наноцелюлози на поверхні підложки. Формування зображення зразку на екрані відбувалося на екрані за допомогою спеціального програмного забезпечення. Суть методу полягає в тому, що в камері мікроскопу створюється високий вакуум ( $10^{-7}$  мБар), для усунення взаємодії електронів з молекулами повітря. Вводяться об'єкти для дослідження, на які спрямовують пучок електронів, що виходять з джерела катода — електронної гармати (як правило LaB<sub>6</sub>) і прискорюється високою напругою, при цьому для управління пучком використовується система магніто-електричних конденсорів-лінз таким чином, щоб він попадав паралельно на вибрану ділянку об'єкту. При попаданні на об'єкт частина електронів розсіюється, а не розсіяні електрони за допомогою діафрагми пропускаються та на екрані отримується пряме зображення реальної структури досліджуваного об'єкту.

Топографічна характеристика зразків наноцелюлози також досліджена з використанням атомно-силової мікроскопії (AFM). Вимірювання проводилися за допомогою пристрою Solver Pro M (NT-MDT, Росія) з кремнієвим кантилівером, що сканує поверхню підложки. Швидкість сканування та площа становили 0,6 лінії/с та  $2 \times 2$  мкм<sup>2</sup>, відповідно.

Для визначення прозорості nanoцелюлозних плівок отримано спектри електронного поглинання в УФ, видимої та ближньої інфрачервоної областях, які зареєстровано за допомогою двопроменевого спектрофотометра 4802 (UNICO, США) з роздільною здатністю 1 нм.

Для встановлення хімічних перетворень недревної рослинної сировини в процесі термохімічної обробки та виявлення наявності відповідних функціональних груп у целюлозних зразках використано інфрачервону спектроскопію з Фур'є перетворенням (FTIR). Спектри інфрачервоного випромінювання отримані з використанням спектрофотометру IFS66 (Bruker, США) з роздільною здатністю 2 см<sup>-1</sup>.

З метою встановлення зміни індексу кристалічності целюлозних зразків і nanoцелюлози, отриманих у процесі термохімічної обробки недревної рослинної сировини, знято рентгенівські дифрактограми на дифрактометрі Ultima IV (Rigaku, Японія). Для розрахунку індексу кристалічності (ІК) зразків використано формулу (2.3), запропоновану в роботі [133]:

$$ІК = (I_{200} - I_{am})/I_{200} \cdot 100\%, \quad (2.3)$$

де  $I_{200}$  – інтенсивність (200) рефлексу близько 23 градусів,  $I_{am}$  – інтенсивність аморфного розсіювання за 18,5 градусах.

Ступінь полімеризації отриманої nanoцелюлози визначали через в'язкість зразків, розчинених в мідно-аміачному розчині відповідно до ГОСТ 9105 [134].

Товщину та щільність отриманих зразків nanoцелюлозних відливків вимірювали відповідно до ДСТУ EN 20534:2005 [135].

Міцність nanoцелюлозних плівок вимірювали за температури  $23 \pm 1$  °C і вологості  $50 \pm 2$  % відповідно до ISO 527-1 [136]. Випробування на розрив проводились зі швидкістю повзуна 0,5 мм/хв на інструментальному обладнанні TIRAtest - 2151 (Німеччина) навантаженням 2 N. Для випробування використовували тест-полоски шириною  $10 \pm 2$  мм та довжиною  $25 \pm 5$  мм. Для встановлення точного значення міцності на розрив і модуля Юнга, кожний зразок був протестований п'ять разів для розрахунку середнього і стандартного відхилення для кожного зразка.

Для встановлення термічних властивостей наноцелюлозних плівок використовували термоаналізатор SDT Q600. Зразки вихідної сульфатної хвойної целюлози і наноцелюлозних плівок нагрівали в термоаналізаторі зі швидкістю 5 °C/хв від 25 до 450 °C.

### 2.3 Математичні методи обробки експериментальних даних

Отримані експериментальні дані мають похибки вимірювання, які розраховувалися за прийнятими методиками. Так середньоквадратична похибка ( $S$ ) визначалася за формулою [137]:

$$S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}, \quad (2.4)$$

де  $X_i$  – значення показника;

$\bar{X}$  – середнє значення показника;

$n$  – кількість визначень.

У всіх випадках абсолютна похибка кожного досліду була менше подвоєної середньоквадратичної похибки  $2S$ , тому усі результати можна вважати достовірними [137]. Похибку результатів вимірювання ( $\Delta X$ ) розраховували за формулою [137]:

$$\Delta X = \pm \frac{S \cdot t_{\alpha n}}{\sqrt{n}}, \quad (2.5)$$

де  $S$  – середньоквадратична похибка;

$t_{\alpha n}$  – коефіцієнт Стюдента, який визначається за ступеня надійності  $\alpha$  і кількості визначень  $n$ ;

$n$  – кількість визначень.

Згідно [103], при  $\alpha = 0,95$  і  $n = 6$  коефіцієнт  $t_{\alpha n} = 2,45$ ; за  $n = 5$  коефіцієнт  $t_{\alpha n} = 2,57$ ;  $n = 3$  коефіцієнт  $t_{\alpha n} = 3,18$ .

Відносну похибку  $E_x$  (у %) розраховували за формулою [138]:

$$E_x = \frac{\Delta X}{X} \cdot 100, \quad (2.6)$$

Значення середньоквадратичних похибок та похибок результатів вимірювання, які розраховано для виходу органосольвентної целюлози із стебел і волокон НДРС, щільності і прозорості наноцелюлозних плівок, отриманих після проведення гідролізу та ультразвукової обробки, наведено в табл. А.1 Додатку А.

З метою одержання математичних моделей, які описують залежності вихідних функцій від вхідних параметрів процесів отримання наноцелюлози із різних представників НДРС, проведено математичне планування експериментів з використанням планів повного факторного експерименту (ПФЕ) і неповного плану на кубі [139] та отримано експериментально-статистичні моделі 1-го і 2-го порядку.

Достовірність отриманих експериментальних значень визначалась за критерієм Стюдента, а адекватність розрахованих експериментально-статистичних моделей оцінювалася за критерієм Фішера [140].

Для знаходження оптимальних значень технологічних параметрів процесу одержання наноцелюлози із органосольвентної целюлози у роботі проведено розв'язок задачі багатокритеріальної оптимізації, яка вирішувалася із застосуванням функції бажаності Харрінгтона [141, 142].

## **Висновки до розділу 2**

1. Визначено хімічний склад недеревної рослинної сировини, що використовувалась в процесі дослідження. Встановлено, що стебла і волокна НДРС відрізняються від деревини більшим вмістом речовин, що екстрагуються лугом, і мінеральних речовин (зольністю). За вмістом целюлози, пентозанів, СЖВ і лігніну стебла НДРС близькі до листяної деревини, що є свідченням можливості їх подальшого використання для одержання целюлози.

2. Наведено методики проведення експерименту та вказано методи визначення основних показників якості целюлози, наноцелюлози та

комозиційних матеріалів на їх основі. Приведено перелік обладнання, що використовувалось під час проведення дослідів.

3. Описано методи математичної обробки експериментальних даних і математичного планування експериментів для одержання математичних моделей, які описують залежності вихідних функцій від вхідних параметрів процесів отримання nanoцелюлози, та математичні методи пошуку оптимальних значень технологічних параметрів процесу одержання nanoцелюлози із різних представників недеревної рослинної сировини.

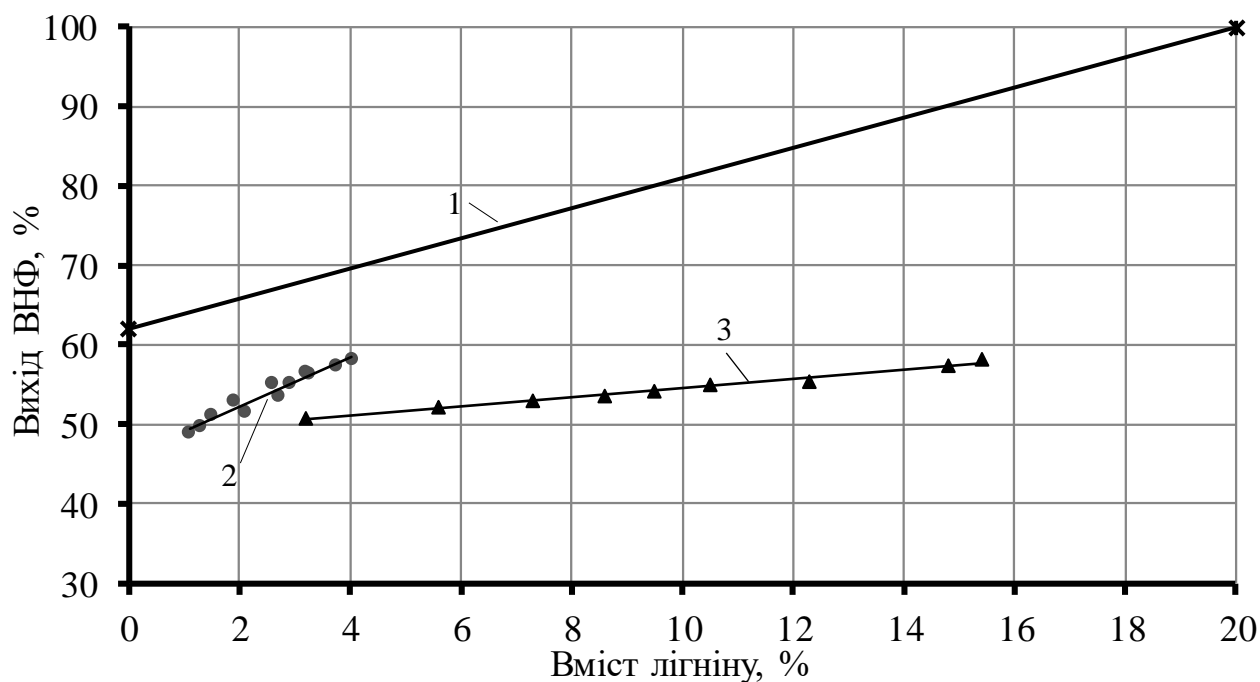
## РОЗДІЛ 3

### ВПЛИВ ОСНОВНИХ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ПРОЦЕСІВ ОДЕРЖАННЯ ОРГАНΟΣΟΛЬВЕНТНОЇ ЦЕЛЮЛОЗИ З ВІТЧИЗНЯНОЇ НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ НА ПОКАЗНИКИ ЇЇ ЯКОСТІ

#### 3.1 Одержання солом'яної целюлози в системі ізобутиловий спирт — КОН — каталізатор

До екологічно більш чистих способів одержання целюлози відносяться органосольвентні способи варіння, зокрема процес делігніфікації рослинної сировини в системі ізобутиловий спирт — КОН — каталізатор (антрахінон або гідразин). Цей процес характеризується можливістю повторного використання органічного компоненту варильного розчину без проведення додаткового процесу регенерації. При цьому відпрацьований варильний розчин розділяється на два шари: верхній шар органічного розчинника та нижній водяний шар, який містить в собі основну кількість розчинених мінеральних та органічних речовин рослинної сировини (лігнін, екстрактивні речовини, геміцелюлози). Використання сполук калію та азоту в варильному розчині дає можливість використовувати чорний щолок у виробництві мінеральних добрив [143].

Процес делігніфікації пшеничної соломи з використанням в якості варильного розчину ізобутилового спирту, гідроксиду калію, води та каталізатору дозволяє одержати волокнистий напівфабрикат, придатний для подальшого хімічного перероблення або виробництва картонно-паперової продукції. На рис. 3.1 показана залежність виходу ВНФ від вмісту залишкового лігніну для різних варіантів делігніфікації пшеничної соломи у вигляді лігнін-вуглеводної діаграми, яка побудована за запропонованою у роботі [109] методикою. Як видно із наведеної діаграми, за однакового залишкового вмісту лігніну вихід солом'яного ВНФ вищий у випадку використання гідразину у порівнянні з антрахіноном.



1 – лінія «ідеальної делігніфікації»; 2 – каталізатор гідразин; 3 - каталізатор антрахінон

Рисунок 3.1 – Залежність виходу ВНФ від вмісту залишкового лігніну для різних варіантів делігніфікації пшеничної соломи *рис. перемалювати*

Прямо пропорційні залежності виходу ВНФ від вмісту залишкового лігніну для варильних розчинів із двома дослідженими каталізаторами свідчить про єдиний механізм делігніфікації рослинної сировини у вивченому органічному середовищі в дослідженому температурно-часовому інтервалі.

В табл. 3.1 наведено показники якості волокнистого напівфабрикату, одержаного в процесі делігніфікації пшеничної соломи в системі ізобутиловий спирт — гідразин — КОН з різними каталізаторами за різної тривалості варіння і температурах від 140 до 180 °С. Із отриманих даних видно, що підвищення температури варіння пшеничної соломи призводить до прискорення процесу делігніфікації рослинної сировини, що підтверджується одержанням волокнистих напівфабрикатів із однаковими значеннями виходу і вмістом залишкового лігніну за меншу тривалість варіння.

Таблиця 3.1

Залежності вмісту золи та пентозанів у волокнистому напівфабрикаті, одержаного в процесі делігніфікації пшеничної соломи в системі ізобутиловий спирт — КОН —каталізатор за різних температур і тривалості варіння

τ, хв	Вихід ВНФ	Лігнін	Пентозани	Мінеральні речовини
<b>Каталізатор антрахінон</b>				
<b><math>T 150^{\circ}C</math></b>				
30	58,2	15,4	3,22	4,84
60	57,3	14,8	3,15	3,60
90	55,3	12,3	3,03	3,42
<b><math>T 160^{\circ}C</math></b>				
30	55,0	10,5	2,90	3,83
60	54,1	9,5	2,85	2,79
90	53,5	8,6	2,81	1,93
<b><math>T 180^{\circ}C</math></b>				
30	53,0	7,3	2,78	2,36
60	52,1	5,6	2,67	1,84
90	50,7	3,2	2,57	1,47
<b>Каталізатор гідразин</b>				
<b><math>T 140^{\circ}C</math></b>				
60	58,2	4,0	3,75	2,68
90	57,3	3,7	3,27	2,60
120	56,3	3,2	2,42	2,35
150	55,2	2,6	2,07	1,96
<b><math>T 150^{\circ}C</math></b>				
60	56,5	3,2	3,05	2,59
90	55,1	2,9	2,80	2,51
120	53,5	2,7	2,90	2,19
150	51,6	2,1	1,30	1,76
<b><math>T 160^{\circ}C</math></b>				
60	53,0	1,9	2,31	2,45
90	51,1	1,5	2,24	2,29
120	49,7	1,3	1,50	1,92
150	49,0	1,1	0,93	1,63



Як видно з даних табл. 3.1, у випадку використання гідразину як каталізатору, відбувається суттєве зниження вмісту мінеральних речовин (золи) і пентозанів від а.с.с. за нижчої температури та тривалості варіння. Вірогідно, це пов'язано з тим, що в присутності луку відбувається процес альдольної конденсації антрахінону, що знижує його ефективність в порівнянні з гідрaziном.

З метою оцінки впливу основних технологічних параметрів на вибірковість розчинення лігніну в стеблах пшеничної соломи в процесі органосольвентної делігніфікації в середовищі ізобутилового спирту в роботі визначалися такі показники вибірконості, як: селективність (Сл), ступінь видалення вуглеводнів (СВВ) і ступінь делігніфікації (СД) за формулами (3.1) – (3.3) [145]:

$$Cл = \frac{B}{100 - \frac{A \cdot CD}{100}} \cdot 100, \% \quad (3.1)$$

$$CBV = 100 - \frac{B \cdot (100 - C)}{100 - A} \quad (3.2)$$

$$CD = 100 - \frac{B \cdot C}{A}, \% \quad (3.3)$$

де: А – вміст лігніну у ВНФ, %; В – вихід рослинного залишку, %; С – вміст залишкового лігніну у целюлозі, %.

В табл. 3.2 наведено інтервали зміни значень показників вибірконості видалення лігніну для досліджуваного органосольвентного способу делігніфікації пшеничної соломи для окремих температурно-часових інтервалів. Як видно із даних табл. 3.2, зі збільшенням температури і тривалості варіння такі показники вибірконості, як СВВ і СД закономірно зростають, а показник Сл – зменшується. Зниження показника селективності із зростанням технологічних параметрів процесу варіння пояснюється у відповідності до рівняння 3.4 суттєвим зменшенням вмісту лігніну у ВНФ та його виходу.

Таблиця 3.2

Показники вибіркості видалення лігніну в процесі делігніфікації пшеничної соломи в системі ізобутиловий спирт — КОН — каталізатор

Температура варіння, °С	Тривалість варіння, хв	Сл, %	СВВ, %	СД, %
каталізатор гідразин				
140	60...150	70...66	31...34	87...92
150		68...62	33...38	90...94
160		64...59	36...41	95...97
каталізатор антрахінон				
150	30...90	63...64	39...40	52...63
160		62...64	38...40	68...75
180		61...62	41	79...91

З метою додаткової оцінки впливу технологічних параметрів на проходження процесу органосольвентної делігніфікації стебел соломи варильним розчином у роботі розраховано його кінетичні характеристики. Для визначення констант швидкості та енергії активації дослідженого процесу делігніфікації використовувались кінетичні рівняння першого і другого порядків (3.4) — (3.5) [146]:

$$\ln\left(1 - \frac{[A_o] - [A]}{[A_o]}\right) = k \cdot t, \quad (3.4)$$

$$k = \frac{1}{a[A_o] \cdot t} - \frac{[A_o] - [A]}{[A]}, \quad (3.5)$$

де  $k$  – константа швидкості процесу,  $t$  – тривалість процесу делігніфікації,  $[A_o]$  і  $[A]$  – початковий і поточний вміст лігніну в рослинній сировині, відповідно.

Після виконаних розрахунків визначено, що процес делігніфікації пшеничної соломи в системі ізобутанол – вода – КОН – каталізатор описується кінетичним рівнянням другого порядку, оскільки криві, що отримано розв'язком даного рівняння, не мають перегинів і описуються лінійними залежностями з коефіцієнтом кореляції близьким до одиниці. Другий порядок реакції також притаманний для процесів делігніфікації деревини сульфідним, сульфатним та натронним способами [147]. Результати розрахунків кінетичних

характеристик процесу делігніфікації пшеничної соломи в середовищі ізобутилового спирту графічним та аналітичним способами наведено в табл. 3.3.

Таблиця 3.3

Кінетичні характеристики процесу делігніфікації пшеничної соломи в середовищі ізобутилового спирту, що розраховані графічним та аналітичним способами

Темпера- тура варіння, °C	Графічний спосіб		Аналітичний спосіб	
	Константа швидкості k, хв <sup>-1</sup> *(10 <sup>-3</sup> )	Енергія активації E, кДж/моль	Константа швидкості k, хв <sup>-1</sup> *(10 <sup>-3</sup> )	Енергія активації E, кДж/моль
Каталізатор гідразин				
140	3,5	76,6	2,4	75,1
150	4,2		3,2	
160	9,8		6,5	
Каталізатор антрахінон				
150	0,6	125,9	0,3	128,8
160	0,8		1,0	
180	6,7		2,6	

Як видно із даних табл. 3.3, константи швидкості процесу делігніфікації пшеничної соломи обома способами закономірно зростають з підвищенням температури варіння, а значення енергії активації процесу в середньому становить 75,8 кДж/моль з використанням гідразину та 127,3 кДж/моль – з використанням антрахінону.

Розраховані значення енергії активації свідчать про те, що досліджений процес делігніфікації потребує високих енергетичних витрат, особливо з використанням антрахінону, у порівнянні з раніше дослідженими способами органосольвентної делігніфікації, що пов'язане із специфікою хімічних реагентів даного процесу. Так молекула ізобутилового спирту має відносно великі розміри та низьку проникну здатність до молекул лігніну у порівнянні із молекулами оцтової кислоти або пероксиду водню, що перешкоджає

блокуванню гідроксильних груп в  $\alpha$ -положенні молекули лігніну бензилового спирту, а це у свою чергу, створює умови для проведення реакції конденсації лігніну. Також концентрація гідроксиду калію 10 % від а.с.с. недостатня для повного проходження реакції делігніфікації пшеничної соломи.

У табл. 3.4 наведено фізико-механічні показники зразків органосольвентної целюлози, отриманих із пшеничної соломи в середовищі ізобутилового спирту з використанням різних каталізаторів.

Таблиця 3.4

Фізико-механічні показники отриманих солом'яних волокнистих напівфабрикатів у середовищі ізобутиловий спирт – КОН - каталізатор

Тривалість варіння, хв.	Ізобутиловий спирт – КОН – <b>Антрахінон</b>	Ізобутиловий спирт – КОН – <b>Гідразин</b>
Число подвійних перегинів		
60	165	560
90	128	600
120	-	520
Індекс продавлювання, кН/г		
60	3,66	4,2
90	4,33	4,5
120	-	4,4
Розривна довжина, м		
60	7500	6200
90	7900	6900
120	-	6600

Як видно з даних табл. 3.4, додавання у варильний розчин гідразину надає ВНФ більш високих значень міцності в порівнянні з ВНФ, отриманого варінням з антрахіноном. При цьому максимальні значення фізико-механічних показників мають відливи ВНФ, що отримані обробкою варильним розчином з використанням гідразину за тривалості варіння 90 хв.

Враховуючи отримані дані, експериментально досліджено можливість одержання целюлози в системі ізобутанол – КОН – гідразин із меншим вмістом

лігніну шляхом збільшення тривалості варіння 180 та 240 хв за температури 160 °C (табл. 3.5).

Таблиця 3.5

Показники якості волокнистого напівфабрикату, одержаного варінням пшеничної соломи в середовищі ізобутилового спирту за температури 160 °C

Тривалість обробки, хв	Вихід, %	Вміст залишкового лігніну, %	Вміст залишкової золи, %
180	41,5	0,78	1,7
240	39,0	0,20	1,5

Із отриманих даних видно, що збільшення температури варіння пшеничної соломи призводить до прискорення процесу делігніфікації рослинної сировини, що підтверджується одержанням волокнистих напівфабрикатів із нижчими значеннями вмісту залишкового лігніну і виходу за температури 160 °C у порівнянні з даними, наведеними на рис. 3.1.

Отримана органосольвентна солом'яна целюлоза дещо поступається за фізико-механічними показниками сульфатній хвойній вибіленій целюлозі, яка відповідно ГОСТ 11208-82 має індекс продавлювання 4,8 кН/г і розривну довжину 8700 м, але має вищі показники, ніж у сульфатній листяній вибіленій целюлозі, і тому може бути придатною для одержання наноцелюлози.

У роботі методом протонного магнітного резонансу ( $^1\text{H}$  ЯМР) на приладі Bruker 170 Avance 500 (на частоті 400.0 МГц, внутрішній стандарт — ТМС) в розчині дейтерированого хлороформу досліджено хімічний склад верхнього шару відпрацьованого розчину (рис. 3.2).

На отриманих спектрах спостерігаються чотири основні піки: інтенсивний сигнал протонів ОН-групи в області 2,504 м.д., пік в області 0,849 м.д. вказує на групу  $\text{CH}_3$  ізобутанолу, пік в області 1,694 м.д. відповідає групі  $\text{CH}$ , дублет в області 3,321 м.д. —  $\text{CH}_2$  групи органічного розчинника, що відповідають літературним даним групам ізобутанолу [148]. Це свідчить про можливість

використання верхнього шару відпрацьованого варильного розчину на повторне варіння целюлози.

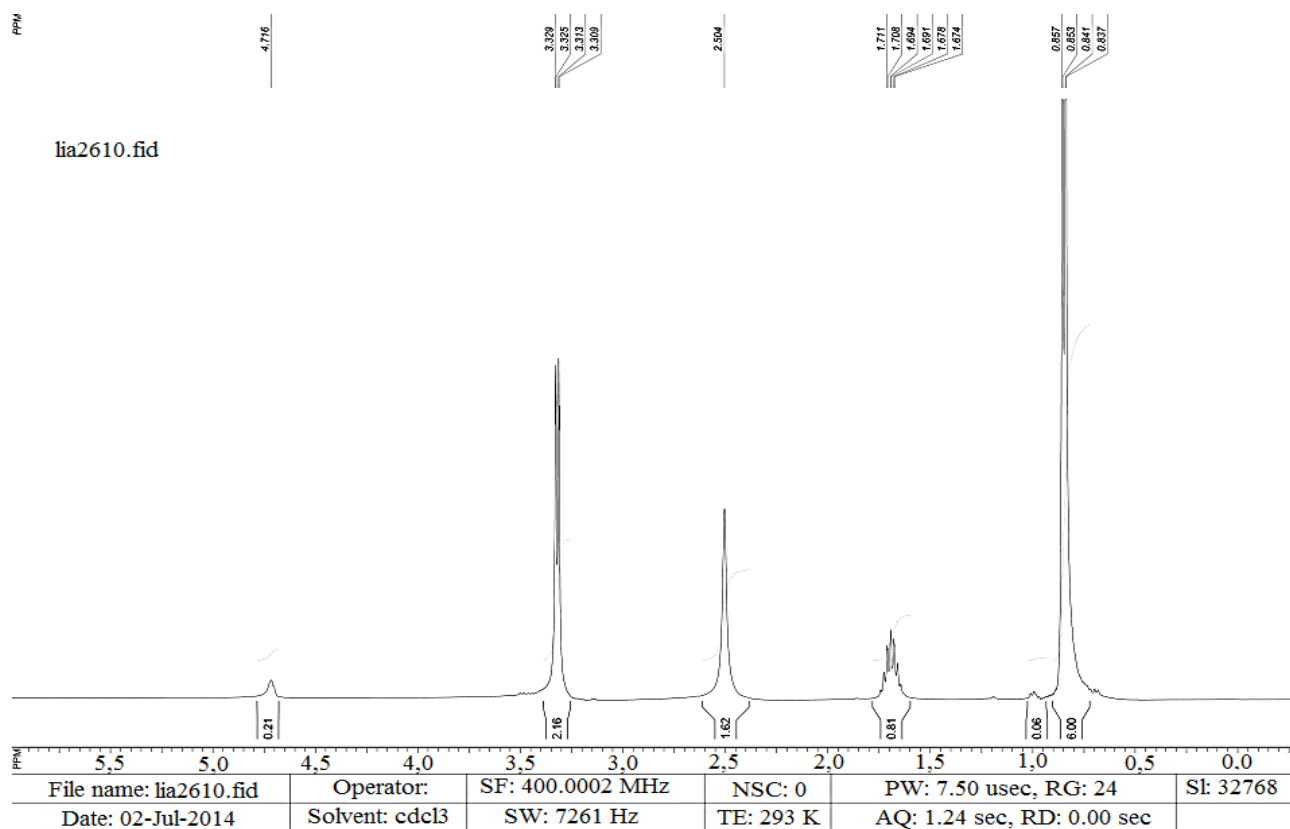


Рисунок 3.2 — Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР ізобутанолу, отриманого із верхнього шару відпрацьованого варильного розчину

Таким чином, проведення процесу делігніфікації пшеничної соломи в системі ізобутанол – вода – КОН – каталізатор (антрахінон або гідразин) дозволяє одержати целюлозу, яка за основними фізико-механічними показниками не поступається сульфатній і сульфатній целюлозі із деревини та може розглядатися як альтернативна сировина для виробництва картонно-паперової продукції і подальшого хімічного перероблення. Варіння целюлози в середовищі ізобутанолу є екологічно безпечним і не потребує складної системи регенерації хімікатів, оскільки верхній шар чорного щолоку містить органічний розчинник, який можливо використовувати в наступному варінні, а нижній водяний шар, який містить розчинені мінеральні та органічні речовини

рослинної сировини (лігнін, екстрактивні речовини, геміцелюлози), можливо використовувати на виробництво мінеральних добрив. Наявність сполук калію за рахунок КОН та азоту за рахунок гідразину сприяє підвищенню агрохімічної ефективності таких мінеральних добрив [149].

Проведені дослідження показали, що процес делігніфікації у середовищі ізобутиловий спирт — КОН з використанням гідразину як каталізатору призводить до одержання солом'яної целюлози з меншим вмістом лігніну і більш високим виходом у порівнянні з варіння у середовищі з каталізатором антрахіноном. Також визначено, що процес делігніфікації пшеничної соломи в системі ізобутанол — вода — КОН — каталізатор описується кінетичним рівнянням другого порядку. Показано, що проведення процесу одержання целюлози із пшеничної соломи у середовищі ізобутанолу з використанням як каталізатору антрахінону потребує більших енергетичних витрат, ніж з гідразином.

Органосольвентну солом'яну целюлозу, одержану в системі ізобутанол — вода — КОН — гідразин за умов варіння за температури 160°C і тривалості 90 хв, вибілювали в розчині оцтової кислоти та пероксиду водню та використовували для виготовлення з неї наноцелюлози.

### **3.2 Одержання целюлози окисно-органосольвентним способом делігніфікації недеревної рослинної сировини**

Для одержання із недеревної рослинної сировини целюлози з мінімальним вмістом лігніну і мінеральних речовин, придатної для хімічного перероблення, зокрема для одержання наноцелюлози, у роботі досліджено різні схеми хіміко-термомеханічної обробки пшеничної соломи. Хімічний склад вихідної соломи пшениці (див. табл. 2.1) показав, що вміст в ній лігніну становить 18,6 %, а мінеральних речовин (золи) - 4,4 %. Такий хімічний склад соломи пшениці свідчить про відносно високий вміст в ній мінеральних речовин у порівнянні з деревиною та необхідність проведення додаткової

попередньої обробки перед проведенням процесу делігніфікації рослинної сировини.

### **3.2.1 Органосольвентна целюлоза із пшеничної соломи**

У роботі досліджено схему хіміко-термомеханічної обробки пшеничної соломи, за якою спочатку проведено попередню обробку соломи пшениці розчином NaOH з метою видалення екстрактивних речовин. Для цього подрібнену соломку пшениці обробляли 5 %-вим розчином NaOH за температури 95 – 97 °С і гідромодуля 10:1. Умови проведення попередньої обробки та отримані показники якості солом'яного волокнистого напівфабрикату наведено в табл. 3.6.

З наведених у табл. 3.6 даних видно, що зі збільшенням тривалості обробки від 60 до 240 хв і зі зменшенням розмірів рослинної сировини від 5 – 2 мм до менш ніж 1 мм вихід солом'яного ВНФ помітно зменшується. Це зумовлене переходом до розчину не тільки екстрактивних речовин (крохмаль, пектини, барвники, таніди), а також частини геміцелюлоз, лігніну та низькомолекулярних фракцій целюлози, а також більшими втратами волокна з промивними водами під час промивання за рахунок дуже малих розмірів волокна. З даних табл. 3.6 також видно, що вміст золи та лігніну значно зменшується після 120 хв обробки, а подальше збільшення тривалості обробки мало впливає на зменшення залишкового вмісту золи та лігніну.

Тому для одержання солом'яного ВНФ проведено укрупнену обробку соломи пшениці розмірами 2 – 5 мм 5 %-вим розчином NaOH за температури 95-97 °С і ГМ=10:1 впродовж 120 хв.

З даних табл. 3.6 та 3.7 видно, що лужна обробка сприяє виділенню з рослинної сировини понад 50 % лігніну та видаленню близько 80 % мінеральних речовин. Таким чином, показано, що проведення попередньої лужної обробки рослинної сировини сприяє подальшій ефективній делігніфікації стебел соломи пшениці.



**Вплив умов попередньої обробки соломи пшениці 5 %-вим розчином  
NaOH на показники солом'яного ВНФ**

№ п/п	Розміри сировини, мм	Тривалість, хв	Вихід, % від а.с.с.	Лігнін, % від а.с.с.	Зола, % від а.с.с.
1	$\leq 1$	60	53,4	10,4	1,18
2	$\leq 1$	120	47,9	9,6	0,87
3	$\leq 1$	180	47,6	9,4	0,84
4	$\leq 1$	240	46,1	9,2	0,80
5	2 – 5	60	59,9	10,9	1,77
6	2 – 5	120	54,9	9,8	0,98
7	2 – 5	180	53,2	9,6	0,96
8	2 – 5	240	51,6	9,5	0,91

З метою проведення подальшого вилучення із солом'яного ВНФ лігніну і мінеральних речовин у роботі проводили процес його варіння з використанням екологічно більш безпечного способу делігніфікації рослинної сировини в суміші оцтової кислоти та пероксиду водню – пероцтове варіння (ПОК). Цей спосіб широко досліджується на кафедрі екології та технології рослинних полімерів в останні роки [150 – 155].

Для одержання целюлози, придатної для подальшого хімічного перероблення, використовували суміш льодяної оцтової кислоти та 35 %-вого розчину пероксиду водню у співвідношенні реагентів 70 : 30 для делігніфікації солом'яного ВНФ із вмістом залишкового лігніну 9,8 % і мінеральних речовин 0,98 % від маси а.с.с. Вплив тривалості варіння на показники якості органосольвентної солом'яної целюлози наведено в табл. 3.7.

Вплив тривалості варіння ПОК на показники якості органосольвентної  
солом'яної целюлози

Тривалість варіння, хв	Вихід целюлози, %	Вміст залишкового лігніну, %	Зольність, %	Ступінь полімеризації
90	50,7	0,92	0,20	355
120	46,4	0,74	0,16	318
150	43,2	0,66	0,12	202
180	41,8	0,61	0,09	197

З наведених в табл. 3.7 даних видно, що із збільшенням тривалості варіння від 90 до 180 хв вихід целюлози змінюється не суттєво – від 50,7 % до 41,8 % від а.с.с., в той час, як вміст залишкового лігніну зменшується у 1,5 рази, а зольність – у 2,2 рази. При цьому ступінь полімеризації органосольвентної солом'яної целюлози зменшується від 355 до 197, що свідчить про видалення геміцелюлоз та часткову деструкцію целюлози.

З метою порівняння вибіркості розчинення лігніну органосольвентним способом делігніфікації соломи пшениці було виконано розрахунки таких показників, як: селективність (Сл), ступінь видалення вуглеводів (СВВ) та ступінь делігніфікації (СД) [156]. В табл. 3.8 наведено значення зміни показників вибіркості для досліджуваного способу делігніфікації соломи пшениці в суміші оцтової кислоти та пероксиду водню, які розраховано за формулами (3.1-3.3).

Як видно із даних табл. 3.8, зі збільшенням тривалості варіння такі показники вибіркості, як СВВ і СД закономірно зростають, а показник Сл – зменшується. Зниження показника селективності з зростанням технологічних параметрів процесу варіння пояснюється у відповідності до рівняння (3.1) суттєвим збільшенням ступеня делігніфікації і зменшенням виходу ВНФ.

**Показники вибіркової органосольвентної делігніфікації солом'яного  
волокнистого напівфабрикату**

Тривалість варіння, хв	Сл, %	СВВ, %	СД, %
90	91,7	8,4	90,7
120	91,6	8,6	92,6
150	88,2	11,8	93,6
180	88,1	12,0	94,1

Аналіз одержаних даних свідчить про те, що для одержання целюлози доцільно проводити органосольвентне варіння в суміші пероцтової кислоти протягом 180 хв, що дає змогу отримувати целюлозу з мінімальним вмістом лігніну та мінеральних речовин. Тому, солом'яну целюлозу, отриману окисно-органосольвентним способом варіння впродовж 180 хв, використовували для подальшого одержання із неї наноцелюлози.

### **3.2.2 Органосольвентна целюлоза із волокон льону**

Для одержання целюлози, придатної для хімічного перероблення на наноцелюлозу, проведено дослідження різних схем термохімічної обробки волокон льону з використанням органічних розчинників та лужного розчину. Схема одержання целюлози включала органосольвентну делігніфікацію волокон льону з подальшою лужною обробкою целюлози з високою концентрацією реагенту.

Варіння волокон льону проводили в суміші оцтової кислоти та пероксиду водню за методикою, наведеною в пункті 2.4. Перед початком експерименту досліджено хімічний склад волокон льону для визначення умов варіння (табл. 2.2). Досліджено вплив тривалості варіння від 15 до 240 хв. на показники

якості отриманої органосольвентної целюлози, показники якої наведено в таблиці 3.9.

Таблиця 3.9

**Показники якості органосольвентної льняної целюлози**

№	Тривалість варіння, хв	Вихід целюлози, % від маси а.с.с.	Вміст золи, % від маси а.с.с.	Вміст лігніну, % від маси а.с.с.
1	15	83,0	0,17	4,6
2	30	82,0	0,15	4,0
3	60	75,5	0,12	2,4
4	120	68,0	0,10	1,8
5	180	65,0	0,16	1,7
6	240	57,4	0,13	1,4

З отриманих даних видно, що вміст нецелюлозних компонентів у волокнах льону закономірно зменшується з підвищенням тривалості варіння. При чому вміст золи та лігніну зменшується на 90 % у порівнянні з вмістом у вихідній сировині за тривалості варіння 240 хв. Подальше варіння не доцільне, оскільки відбувається значне зниження виходу целюлози і потребує додаткових енергетичних затрат. Тому для хімічного перероблення доцільно використовувати органосольвентну льняну целюлозу після варіння 240 хв.

Для одержання целюлози, придатної для хімічного перероблення, необхідно зменшити залишковий вміст лігніну та інших нецелюлозних компонентів. З цією метою проведено лужне облагородження органосольвентної целюлози за методикою, наведеною в пункті 2.2. Для одержання облагородженої целюлози використовували розчин гідроксиду натрію з концентрацією 5 % впродовж 120 хв і 20 % тривалістю 60 хв. Показники якості отриманої целюлози наведено в табл. 3.10.

**Показники якості органосольвентної льняної целюлози після  
облагородження 120 хвилин 5 % розчином NaOH**

№	Тривалість варіння, хв	Вихід целюлози, % від маси а.с.с.	Вміст золи, % від маси а.с.с.	Вміст лігніну, % від маси а.с.с.
1	15	72	0,25	1,8
2	30	66,4	0,23	1,4
3	60	66,0	0,2	1,12
4	120	64,0	0,13	1,07
5	180	60,0	0,1	0,9
6	240	57,0	0,1	0,7

З отриманих результатів видно, що лужна обробка 5 % розчином NaOH впливає на зниження вмісту мінеральних речовин в целюлозі, але вміст залишкового лігніну високий як для целюлози, придатної для хімічного перероблення.

З метою зниження вмісту золи та лігніну проведено лужну обробку целюлози розчином гідроксиду натрію концентрацією 20 %. Результати лужного облагородження органосольвентної льняної целюлози після її варіння протягом 60 – 240 хв. наведено в таблиці 3.11. Як видно із даних табл. 3.11, лужна обробка 20 % розчином NaOH сприяє більш повному видаленню лігніну та мінеральних речовин із органосольвентної целюлози у порівнянні із лужною обробкою розчином лугу з концентрацією 5 %.

Це пояснюється тим, що обробка целюлози лугом високої концентрації призводить до видалення легкорозчинної фракції целюлози і трансформації її структури із целюлози I у целюлозу II, що підтверджується рентгеноструктурними спектрами, наведеними в розділі 4. Така

органосольвентна лляна целюлоза може використовуватися для подальшого хімічного перероблення, зокрема для одержання наноцелюлози.

Таблиця 3.11

**Показники якості органосольвентної льняної целюлози після  
облагородження 60 хвилин 20 % розчином NaOH**

№	Тривалість варіння, хв	Вихід целюлози, % від маси а.с.с.	Вміст золи, % від маси а.с.с.	Вміст лігніну, % від маси а.с.с.
1	60	66,0	0,14	0,04
2	120	64,0	0,03	0,13
3	180	60,0	0,02	0,16
4	240	57,0	0,08	0,25

### 3.2.3 Органосольвентна целюлоза із волокон кенафу

У роботі досліджено окисно-органосольвентний спосіб делігніфікації волокон кенафу для встановлення оптимальних умов досягнення значного ступеня видалення із рослинної сировини лігніну та мінеральних речовин. Для цього проведено порівняльні варіння целюлози із використанням пероксидної делігніфікації розчином, який містить 27 % оцтової кислоти і 3,5 % пероксиду водню в присутності 10 % сірчанокислоного каталізатору з витратами 10 % від а.с.с. та варіння з використанням льдяної оцтової кислоти та 35 %-вого розчину пероксиду водню у співвідношенні реагентів 70 : 30 (табл. 3.12).

З даних табл. 3.12 видно, що зі збільшенням тривалості варіння вихід ВНФ і вміст залишкового лігніну в ньому закономірно зменшується. Слід зауважити, що у волокнистих напівфабрикатах, одержаних даними способами варіння, спостерігається низький вміст залишкового лігніну. З отриманих даних можна зробити висновок про те, що варіння даними способами дає задовільні

результати як по показнику виходу, так і по залишковому лігніну в органосольвентному ВНФ із кенафу.

Таблиця 3.12

**Показники якості окисно-органосольвентних волокнистих  
напівфабрикатів із стебел кенафу**

Спосіб делігніфікації	Тривалість варіння, хв.	Вихід від маси абс.сух. сировини, %	Вміст залишкового лігніну, %	Мінеральні речовини
Пероксидний каталітичний	60	67,3	0,86	0,78
	120	64,79	0,58	0,70
	180	57,89	0,51	0,55
ПОК	120	61,2	0,37	0,36
	180	60,3	0,29	0,24
	240	53,6	0,23	0,21

З даних табл. 3.12 також видно, що процес обробки волокон кенафу пероксидом водню у середовищі «оцтова кислота - вода» у присутності сірчаноокислого каталізатору характеризується меншою ефективністю вилучення лігніну із рослинної сировини у порівнянні з процесом варіння в розчині пероцтової кислоти.

З метою покращення процесу делігніфікації та збільшення вмісту альфа-целюлози в роботі проведено лужне облагородження органосольвентної целюлози після 180 хв варіння, яке проводилось за температури 20 °С, тривалості 60 хв концентрації NaOH 20 % та за тривалості 120 хв, концентрація NaOH 5 % за гідромодуля 10:1. Дані про хімічний склад целюлози після стадії облагородження наведено в табл. 3.13 та в табл. 3.14.

Таблиця 3.13

**Вплив лужного облагородження органосольвентної целюлози із кенафу 5 %-м розчином NaOH на показники її якості**

№	Тривалість ПОК варіння, хв	Вихід, %	Лігнін, %	Зола, %
1	120	48,7	0,37	0,2
2	180	47,4	0,29	0,18
3	240	43,9	0,23	0,15

Порівнюючи вплив лужного облагородження на целюлозу із кенафу розчинами лугу з різною концентрацією NaOH, видно, що вміст залишкового лігніну у випадку використання розчину NaOH концентрації 20 % і тривалістю обробки 60 хв на порядок нижчий, ніж у випадку використання розчину NaOH концентрації 5%.

Таблиця 3.14

**Вплив лужного облагородження органосольвентної целюлози із кенафу 20 %-м розчином NaOH на показники її якості**

№	Тривалість ПОК варіння, хв	Вихід, %	Лігнін, %	Зола, %
1	120	48,6	0,08	0,07
2	180	45,5	0,06	0,06
3	240	42,8	0,03	0,05

Із даних табл. 3.13 і 3.14 видно, що розчин NaOH концентрацією 20 % майже в 3 рази більш ефективно знижує залишковий вміст мінеральних речовин в органосольвентній кенафівій целюлозі у порівняння з дією розчину NaOH концентрації 5 %. Також встановлено, що для одержання целюлози достатньо проводити варіння целюлози в суміші органосольвентних реагентів



протягом 120 хв, оскільки досягнуті ступінь делігніфікації задовільні для подальшої обробки.

### 3.2.4 Органосольвентна целюлоза із міскантусу

Для одержання органосольвентної целюлози проведено варіння стебел міскантусу в суміші оцтової кислоти і пероксиду водню з подальшою її лужною обробкою. Варіння проведено відповідно до методики, описаної в пункті 2.2, результати яких наведено у табл. 3.15. Як видно з даних табл. 3.15, підвищення тривалості варіння призводить до зменшення виходу целюлози, вмісту в ньому лігніну і золи. Збільшення тривалості варіння закономірно знижує вміст залишкового лігніну, що пов'язано з інтенсифікацією процесу делігніфікації, а саме з розщепленням  $\alpha$ - та  $\beta$ -етерних алкіл-арильних зв'язків макромолекул лігніну та переходом продуктів деструкції у варильний розчин.

Таблиця 3.15

#### Показники якості органосольвентної целюлози із міскантусу

Тривалість, хв	Вихід, %	Вміст залишкового лігніну, %	Вміст мінеральних речовин, %
30	54,3	0,5	1,08
60	52,0	0,37	1,03
90	50,7	0,25	0,96
120	50,3	0,07	0,89
180	45,2	0,05	0,84
240	43,0	0,02	0,83

Із даних табл. 3.15 видно, що проведення окисно-органосольвентного варіння впродовж 240 хв дозволяє практично повністю вилучити лігнін із стебел міскантусу. Саме з переходом лігніну, а також екстрактивних та

мінеральних речовин у розчин пов'язане зменшення виходу ВНФ. При цьому залишковий вміст мінеральних речовин знижується до 0,83% від маси а.с.с. Тому з метою подальшого зменшення мінеральних речовин в органосольвентній целюлозі із міскантусу проведене її лужне облагородження. Для проведення лужної обробки використовували целюлозу після варіння ПОК тривалістю 30 та 90 хв. Обробка проведена протягом 60, 120 і 240 хвилин розчином NaOH з концентрацією 7 %, результати якої наведено у табл. 3.16. За результатами досліджень встановлено, що збільшення тривалості лужної обробки від 1 до 4 годин для целюлози після 30 хв варіння призводить до зменшення виходу целюлози, а також вмісту залишкового лігніну і мінеральних речовин. За даними табл. 3.16 відсотковий вміст золи целюлози після органосольвентного варіння тривалістю 90 хв із підвищенням тривалості лужної обробки суттєво не зменшується, але при цьому відбувається зменшення виходу.

Таблиця 3.16

**Залежність показників якості целюлози із міскантусу після лужної обробки концентрацією 7 % NaOH від її тривалості**

ПОК целюлоза, хв	Тривалість обробки, хв	Вихід*, %	Вміст залишкового лігніну, %	Вміст мінеральних речовин, %
30	60	29,6	0,27	0,030
	120	28,9	0,11	0,021
	240	27,5	0,08	0,019
90	60	28,9	0,08	0,04
	120	28,4	0,04	0,05
	240	26,5	0,01	0,05

\*відносно вихідної сировини

Це можна пояснити тим, що за даних умов мінеральна частина вже не видаляється, але при цьому відбувається розчинення вуглеводневої частини. Саме тому у відсотковому співвідношенні до виходу волокнистого напівфабрикату вміст мінеральної частини не змінюється. Як видно із даних таблиці 3.16, проведення другої стадії обробки розчином лугу дозволяє значно зменшити залишковий вміст лігніну та золи після органосольвентного варіння.

Таким чином, проведення лужного облагородження органосольвентної целюлози впродовж 60 хв дає змогу одержати целюлозу із стебел міскантусу, яка придатна для подальшої хімічної переробки, зокрема для одержання наноцелюлози.

Наведені способи одержання органосольвентної целюлози з недеревної рослинної сировини можна розділити на 2 варіанти: I варіант, в якому проводили спочатку лужну обробку рослинної сировини, а потім варіння целюлози в розчині пероцтової кислоти; і II варіант, в якому спочатку проводили варіння целюлози в розчині ПОК, а потім лужну обробку целюлози для зменшення залишкового вмісту в ній лігніну і мінеральних речовин.

В таблиці 3.17 наведено показники якості органосольвентної целюлози з недеревної рослинної сировини, яку використовували для одержання наноцелюлози. Для порівняння в табл. 3.17 наведено показники сульфатної хвойної вибіленої целюлози, яку теж використовували для одержання наноцелюлози. З аналізу даних табл. 3.17 видно, що варінням в розчині гідроксиду натрію та ПОК (варіант I), можна одержати целюлозу з вищим виходом (до 50 %), а вміст нецелюлозних компонентів не перевищує 1 %. Отримана органосольвентна целюлоза із дослідженої НДРС за показниками якості може конкурувати з промисловою сульфатною хвойною вибіленою целюлозою. Як видно з даних таблиці 3.17, найбільший вихід має целюлоза з волокон льону. Це обумовлено природою рослинної сировини та її хімічним складом. Інші показники мають, приблизно, однакові значення. Найменш перспективною сировиною для одержання целюлози є міскантус, оскільки визначено, що з нього можливо одержати целюлози з виходом до 30 %.

**Показники якості органосольвентної целюлози з недеревної рослинної сировини, яку використовували для одержання наноцелюлози**  
**(% від маси а.с.с.)**

Целюлоза	Вихід	Вміст залишкового лігніну	Вміст мінеральних речовин
Солом'яна ізобутанольна	35,5 – 41,5	0,28 – 0,85	0,68
Солом'яна, отримана за варіантом І	41,8 – 50,7	0,61 – 0,92	0,09 – 0,2
Льняна, отримана за варіантом ІІ	57 – 66	0,08 – 0,14	0,04 – 0,25
Кенафова, отримана за варіантом ІІ	42,8 – 48,6	0,03 – 0,08	0,05 – 0,07
Міскантусова, отримана за варіантом ІІ	29,6 – 26,5	0,27 – 0,1	0,02 – 0,05
Сульфатна хвойна вибілена целюлоза	-	0,23	0,23

Це пов'язано з тим, що під час варіння відбувається розчинення мездри, яка знаходиться в середині стебла міскантусу, що входить в загальну масу сировини, взятої на варіння. Наявність мездри у стеблах міскантусу призводить також до додаткових витрат хімічних реагентів для варіння. Тому для одержання целюлози з міскантусу високого виходу, необхідно попередньо проводити видалення мездри, що в свою чергу, потребує додаткових виробничих затрат.

Щолок після органосольвентного варіння целюлози в розчині оцтової кислоти та пероксиду водню всіх представників НДРС підлягає регенерації

шляхом його перегонки, після якої оцтова кислота повертається для приготування нового варильного розчину для делігніфікації НДРС [157, 158].

Лігнін виділяють з відпрацьованих розчинів осадженням, що досягається регулюванням концентрації, рН та температури розчину після органосольвентного варіння [159]. Органосольвентні лігніни – переважно високочисті продукти з невеликою молекулярною масою та вузьким молекулярно-масовим розподілом. Зразки лігніну мають низьку температуру склування і проявляють текучість під час нагрівання, добре розчинні в органічних розчинниках та практично не розчинні у воді [157]. Аналіз літературних даних показав можливість використання оцтовокислих лігнінів у виробництві деревних плиточних матеріалах як в'язучого компоненту. Додавання лігніну в кількості 40 – 50 % від маси плити збільшує міцність на згин та водостійкість виготовлених плит [158, 160].

### **Висновки до розділу 3**

1. Досліджено вплив технологічних параметрів делігніфікації пшеничної соломи на показники якості органосольвентної целюлози, отриманої у середовищі ізобутиловий спирт – КОН – каталізатор. Встановлено, що за однакового вмісту залишкового лігніну вихід целюлози більший з використанням каталізатору гідразину у порівнянні з антрахіноном. Показано, що прямопропорційна залежність виходу целюлози від вмісту залишкового лігніну на лігнін-вуглеводній діаграмі свідчить про єдиний механізм делігніфікації рослинної сировини у середовищі ізобутилового спирту в дослідженому температурно-часовому інтервалі.

2. Розраховано значення показників вибіркості вилучення лігніну із пшеничної соломи у процесі делігніфікації у середовищі ізобутиловий спирт – КОН – каталізатор. Встановлено, що зі збільшенням температури і тривалості варіння у середовищі ізобутиловий спирт – КОН – каталізатор ступінь вилучення вуглеводів і ступінь делігніфікації зростають, що підтверджує зменшення вмісту полісахаридів і залишкового лігніну в органосольвентній

целюлозі. гідразин ступінь вилучення вуглеводів змінюється від 31 % до 41 %, ступінь делігніфікації – від 87 % до 97 %, а показник селективності – зменшується від 70 до 59 %, що пояснюється суттєвим зменшенням виходу целюлози і вмісту у ній залишкового лігніну. Для системи ізобутиловий спирт – КОН – антрахінон ступінь вилучення вуглеводів змінюється від 39 % до 41 %, ступінь делігніфікації – від 52 % до 91 %, а показник селективності – зменшується від 64 до 61 %.

3. Розраховано графічним та аналітичним способами кінетичні характеристики процесу делігніфікації пшеничної соломи в системі ізобутанол – вода – КОН – каталізатор. Визначено, що процес делігніфікації описується кінетичним рівнянням другого порядку. При цьому енергія активації процесу у середовищі ізобутилового спирту з використанням гідразину становить 75,8 кДж/моль, а з використанням антрахінону – 127,3 кДж/моль.

4. Встановлено, що процес делігніфікації пшеничної соломи у середовищі ізобутанол – вода – КОН – каталізатор (антрахінон або гідразин) дозволяє одержати целюлозу, яка має індекс продавлювання 4,4 кН/г і розривну довжину від 6200 до 7900 м, що відповідає значенням фізико-механічних показників сульфітної і сульфатної целюлозі із деревини, і тому може розглядатися як альтернативна сировина для виробництва картонно-паперової продукції і подальшого хімічного перероблення.

5. Методом протонного магнітного резонансу підтверджено, що верхній шар відпрацьованого розчину після варіння солом'яної целюлози у середовищі ізобутанол – вода – КОН – каталізатор містить ізобутиловий спирт, який після перегонки придатний для повторного використання.

6. Встановлено, що проведення попередньої лужної обробки недеревної рослинної сировини 5 % розчином NaOH за температури  $97 \pm 2$  °C впродовж 90 хв призводить до видалення понад 50 % лігніну та близько 80 % мінеральних речовин, сприяє подальшій ефективній делігніфікації в процесі органосольвентного варіння. Проведення органосольвентного варіння в суміші оцтової кислоти і пероксиду водню протягом 180 хв дозволяє одержати

целюлозу з мінімальним вмістом лігніну (до 0,61 %) та мінеральних речовин (до 0,09%), яка придатна для подальшого одержання з неї наноцелюлози.

7. Досліджено схему одержання органосольвентної целюлози із волокон льону з подальшою її лужною обробкою. Встановлено, що вилучення нецелюлозних компонентів з волокон льону закономірно збільшується з підвищенням тривалості варіння, зокрема вміст золи та лігніну зменшується на 90 % у порівнянні з вмістом у вихідній сировині за варіння впродовж 240 хв. Подальша лужна обробка органосольвентної лляної целюлози 20 % розчином NaOH забезпечує одержання целюлози з вмістом лігніну 0,04 % та мінеральних речовин – 0,03 %, а отримана целюлоза може використовуватися для виготовлення наноцелюлози.

8. Доведено, що процес обробки волокон кенафу перексидом водню у середовищі «оцтова кислота – вода» у присутності сірчанокислового каталізатору характеризується меншою ефективністю вилучення лігніну із рослинної сировини у порівнянні з процесом варіння в розчині оцтової кислоти і перексиду водню.

9. Виявлено вплив лужного облагородження на показники органосольвентної целюлози із кенафу під дією розчину лугу різної концентрації NaOH. Встановлено, що вміст залишкового лігніну у випадку використання розчину NaOH концентрації 20 % на порядок нижчий, ніж у випадку використання розчину NaOH концентрації 5 %. Розчин NaOH концентрації 20 % майже в 3 рази більш ефективно вилучає залишковий вміст мінеральних речовин в органосольвентній кенафовій целюлозі у порівнянні з дією розчину NaOH концентрації 5 %.

10. Проаналізовано різні схеми одержання целюлози із досліджених представників недеревної рослинної сировини. Встановлено, що з стебел пшеничної соломи і міскантусу та волокон льону і кенафу можливо одержати целюлозу із залишковим вмістом лігніну та золи до 1 %, яка відповідає вимогам до целюлози для хімічного перероблення, зокрема для одержання наноцелюлози.

## РОЗДІЛ 4

### ДОСЛІДЖЕННЯ МЕТОДІВ ОДЕРЖАННЯ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ ВІТЧИЗНЯНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ

#### 4.1 Визначення оптимальних значень технологічних параметрів одержання наноцелюлози з сульфатної вибіленої хвойної целюлози

Процес одержання наноцелюлози механохімічним способом із сульфатної хвойної вибіленої целюлози з використанням стандартного для целюлозно-паперової промисловості обладнання проводили за методикою, викладеною у п. 2.3 розділу 2. Гідроліз розмеленої до 93 °ШР целюлози проводили розчинами сульфатної кислоти з діапазоном концентрації від 20% до 60%, протягом 5 – 60 хвилин, температура процесу гідролізу становила 20, 45 і 60 °С. Технологічні параметри проведених методів обробки целюлози та результати досліджень наведено у табл. 4.1.

За даними табл. 4.1 проведено аналіз отриманих зразків наноцелюлозних плівок, встановлено залежності показників їх якості (щільності та міцності на розрив) від концентрації сульфатної кислоти, тривалості процесу гідролізу та ультразвукової обробки. Проведено ряд інструментальних досліджень (рентгеноструктурний аналіз, ІЧ-спектроскопія, ТЕМ, термічний аналіз, динамічне розсіювання світла) для встановлення морфологічних властивостей наноцелюлозних суспензій та плівок.

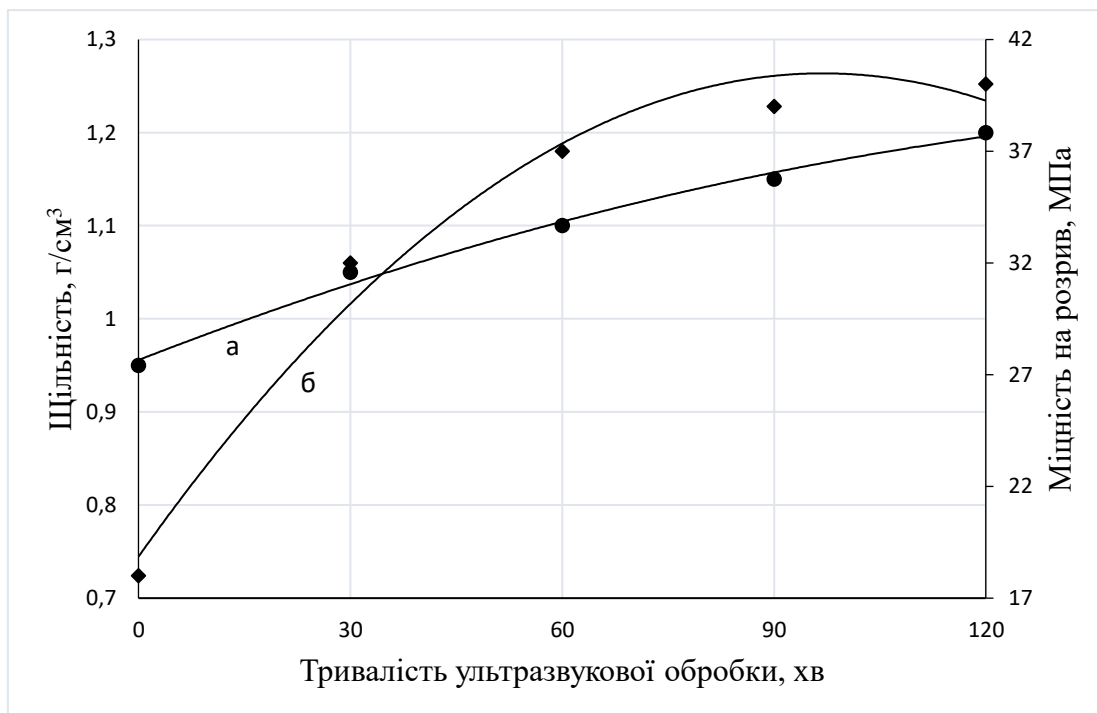
Як видно із даних табл. 4.1, збільшення концентрації сульфатної кислоти призводить до підвищення прозорості наноцелюлозних плівок, а також їх фізико-механічних властивостей. Підвищенню міцності на розрив, модуля Юнга і прозорості наноцелюлозних плівок також сприяє ультразвукова обробка наноцелюлозної суспензії. Вплив тривалості ультразвукової обробки на фізико-механічні властивості наноцелюлозних плівок із сульфатної хвойної вибіленої целюлози наведено на рис. 4.1 і 4.2. Так на рис. 4.1 наведено залежність



Таблиця 4.1

**Показники якості наноцелюлозних плівок із сульфатної хвойної целюлози**

Концен-трація H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , %	Темпера-тура, °C	Трива-лість гідролізу, хв	Тривалість УЗ обробки, хв	Щіль-ність, г/см <sup>3</sup>	Міцність на розрив, МПа	Модуль Юнга, ГПа	Прозо-рість, %
20	60	50	0	0,92	18	1,8	-
	60	50	30	0,97	25	2,7	18
	60	50	60	1,1	31,9	3,48	30
	60	50	90	1,1	42,7	4,47	35
40	20	30	60	1,1	30,4	2,5	28
	20	90	60	1,17	35,5	3,56	36
	60	5	60	1,22	59,5	7,3	50,8
	60	10	45	1,3	36,67	7,33	49,1
	60	10	60	1,2	29,23	5,85	53,3
	60	15	45	1,4	0,00	4,6	43
	60	15	60	1,1	33,4	4,71	51
	60	20	45	1,4	32,8	4,7	52,1
	60	20	60	1,4	23,33	4,67	47,9
	60	30	60	1,22	78,1	5,5	50
	60	90	45	1,0	50	5,7	55
50	20	30	60	1,0	19,45	0,79	32,8
	20	90	60	1,15	30,3	2,85	35,2
	60	30	60	1,1	24,5	3,45	47,6
	60	90	60	1,19	26,7	2,17	53,7
	60	90	90	1,16	76	7,6	66,6
60	20	30	60	0,76	10	1,1	82
	45	60	30	1,23	43,7	6,3	-
	20	10	30	1,4	82,3	3,7	-



а – щільність, б – міцність на розрив

Рисунок 4.1 – Залежність фізико-механічних показників наноцелюлозних плівок із сульфатної хвойної вибіленої целюлози, отриманих в процесі гідролізу целюлози сульфатною кислотою концентрацією 20 % за температури 60 °С впродовж 50 хв від тривалості ультразвукової обробки

щільності та міцності наноцелюлозних плівок, отриманих в процесі гідролізу целюлози, розмеленої до 93 °ШР, сульфатною кислотою концентрацією 20 % за температури 60 °С впродовж 50 хв від тривалості ультразвукової обробки. Такі значення температури та тривалості обрано, оскільки за більш м'яких умов гідролізу кислотою з концентрацією 20 % буде не достатньо для розчинення целюлози та видалення аморфної частини. Як видно із даних рис. 4.1, щільність зразків наноцелюлози зі збільшенням тривалості ультразвукової обробки закономірно зростає. Міцність на розрив наноцелюлозних плівок різко зростає після обробки суспензії ультразвуком протягом до 60 хв. Подальша ультразвукова обробка підвищує міцність на розрив зразків лише на 1 – 2 МПа, що свідчить про недоцільність з точки зору енергетичних затрат збільшувати тривалості УЗ обробки наноцелюлозної суспензії більше 60 хв. Крім того,

інтенсивна ультразвукова обробка призводить до коагуляції наночастинок целюлози та утворення агломератів молекул і розшаровання суспензії, а отримані зразки за таких умов непрозорі у видимому діапазоні спектру.

Проведений гідроліз сульфатної хвойної вибіленої целюлози сульфатною кислотою концентрацією 30 %, тривалістю 50 хв за температури 60 °C показав, що більш жорсткі умови гідролізу призводять до розділення суспензії на 2 шари після промивання. Верхній шар низької концентрації являє собою мутний розчин, що свідчить про наявність в ньому наночастинок целюлози, а нижній шар являв собою більш жирну волокнисту масу. Після декантування суспензії зроблено відливки з нижнього шару суспензії без ультразвукової обробки. Встановлено, що зразки, отримані з нижнього шару гідролізованої целюлози, мають низькі значення щільності (до 0,7 г/см<sup>3</sup>) та прозорість до 30 %. Отримані зразки наноцелюлози, відлиті з верхнього шару, є тонкими і з низькою міцністю, але мають високу щільність (до 1,3 г/см<sup>3</sup>). Це пов'язано зі з утворенням наночастинок целюлози, що в силу своєї структури проявляють оптичні властивості.

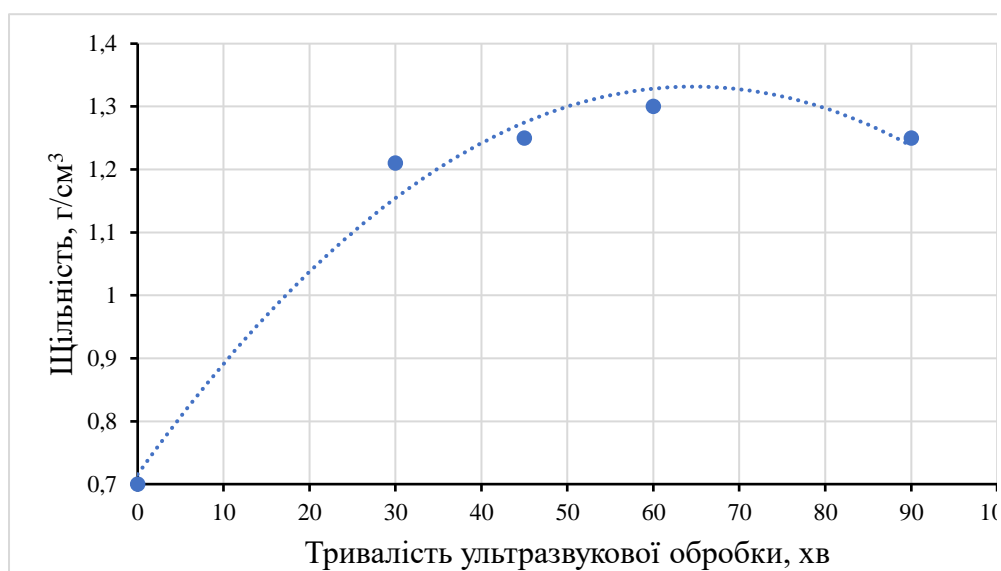
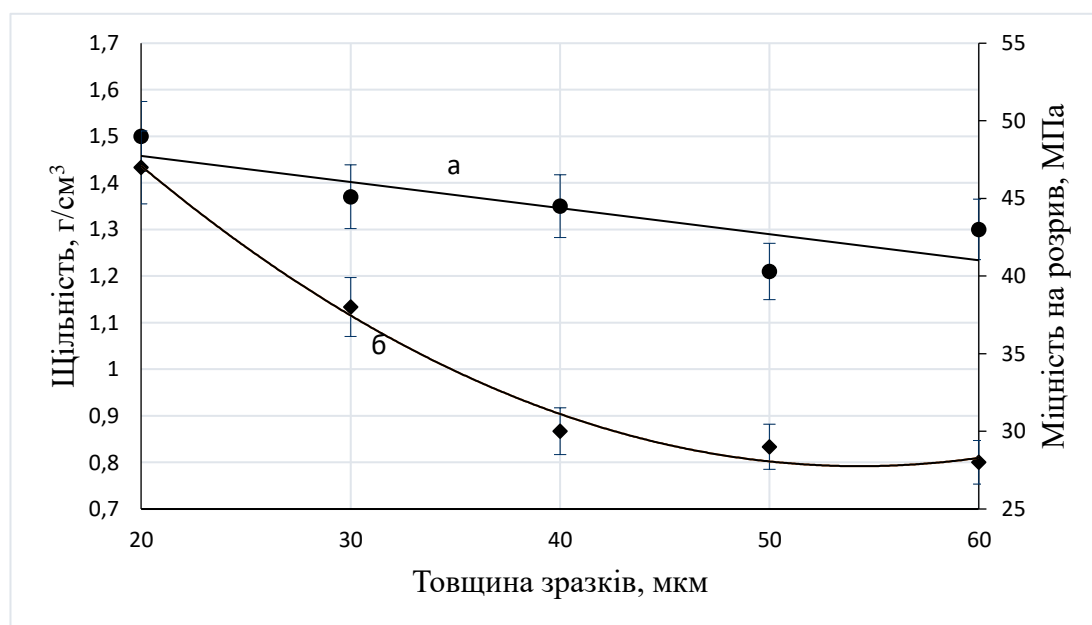


Рисунок 4. 2 – Залежність щільності відливіків наноцелюлози від тривалості ультразвукової обробки після гідролізу 30 % кислотою тривалістю 50 хв, за температури 60 °C

З метою гомогенізації отриманої гідролізованої суспензії, попередньо розведеної до концентрації 0,6 %, проводили її ультразвукову обробку впродовж 30 хв, 45 хв, 60 хв і 90 хв. Отримані значення щільності (рис. 4.2) вказують на те, що ультразвукової обробки впродовж 60 хв достатньо для одержання зразків зі щільністю до 1,3 г/см<sup>3</sup>, а подальше збільшення тривалості ультразвукової обробки не доцільне, оскільки відбувається коагуляція частинок наноцелюлози.

Для дослідження залежності фізико-механічних показників наноцелюлозних плівок із сульфатної хвойної вибіленої целюлози від їх товщини підготовлено зразки товщиною від 20 мкм до 50 мкм, результати яких наведено на рисунку 4.3.



а - міцність на розрив; б - щільність

Рисунок 4.3 – Залежність фізико-механічних показників зразків наноцелюлози із сульфатної хвойної вибіленої целюлози після гідролізу 30 % кислотою тривалістю 50 хв за температури 60 °С від їх товщини

Як видно із даних рис. 4.3, щільність зразків зменшується із збільшенням їх товщини. Це пов'язано з тим, що для одержання плівки з більшою товщиною необхідно збільшувати об'єм наноцелюлозної суспензії, висихання таких

відливков потребують довшого часу, а при цьому формується менш щільна структура. Із зниженням щільності пов'язано зменшення міцності на розрив наноцелюлозних відливков.

Для дослідження впливу температури на процес гідролізу проведено обробку сульфатної хвойної вибіленої целюлози сульфатною кислотою з концентрацією 30 % за температури 20 °С за тривалості від 30 хв до 90 хв. Отримані зразки за таких умов мають щільність в межах 1,1 – 1,15 г/см<sup>3</sup>, а значення міцності на розрив 53 – 61 МПа. Це пов'язано з тим, що за низької температури дії кислоти не достатньо для розриву 1-4 глікозидних ланцюгів целюлози, сила зв'язку при цьому не послаблюється, на що вказує порівняно високе значення міцності на розрив і невисока щільність отриманих плівок. Отже, проведення гідролізу целюлози за температури 20 °С кислотою з концентрацією 30 % та нижче є недоцільним для одержання наноцелюлози.

З метою одержання математичних залежностей вихідних показників якості наноцелюлозних прозорих плівок із сульфатної хвойної вибіленої целюлози від основних технологічних параметрів процесу одержання наноцелюлози проведено серію досліджень неповного плану на кубі [104], матриця якого та результати наведено у Додатку В. Досліджено вплив трьох факторів:  $X_1$  – концентрація сульфатної кислоти, %;  $X_2$  – тривалість гідролізу, хв,  $X_3$  – температура гідролізу, °С. Як змінні стану обрано:  $Y_1$  — оптична прозорість за довжини хвилі 634 нм, %;  $Y_2$  — щільність, г/см<sup>3</sup>;  $Y_3$  — модуль Юнга, ГПа. Робоча матриця експерименту наведена в таблиці В.1 Додатку В.

Методом математичної обробки даних отримано наступні рівняння регресії. Для показника прозорості ( $Y_1$ ) рівняння має вигляд:

$$Y_1 = 55,64 + 5,575 X_1 - 1,125 X_2 + 7,952 X_3 + 2,01 X_1 X_2 + 2,26 X_1 X_3 + 4,2685 X_2 X_3 - 3,245 X_1^2 + 1,25 X_2^2 - 12,2454 X_3^2 \quad (4.1)$$

Для показника щільності ( $Y_2$ ) рівняння має вигляд:

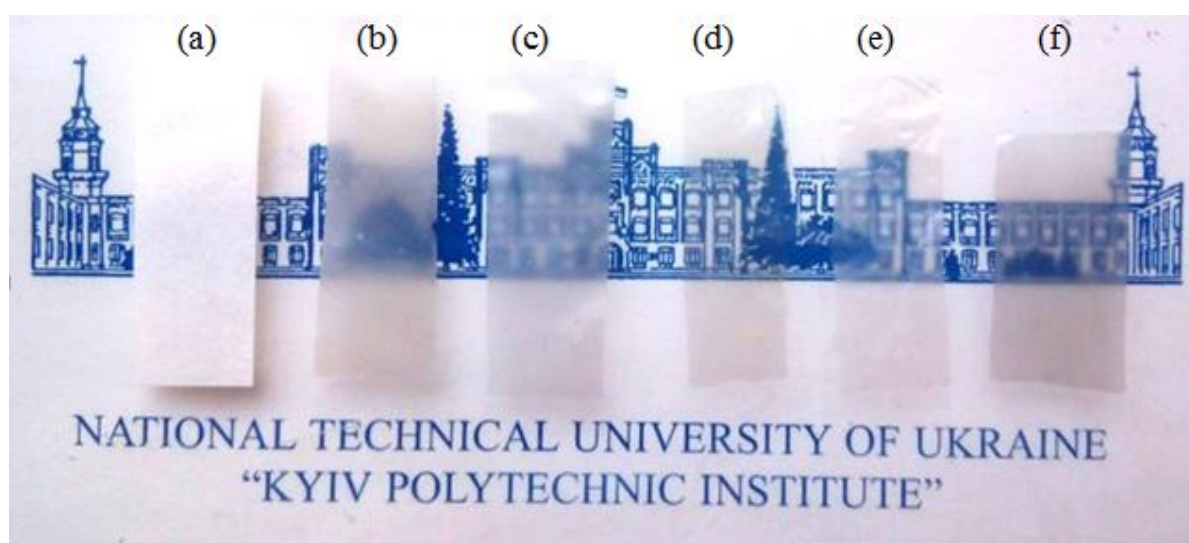
$$Y_2 = 1,249 + 0,112 X_1 - 0,0022 X_2 + 0,055 X_3 + 0,067 X_1 X_2 - 0,08 X_1 X_3 + 0,0099 X_2 X_3 - 0,0294 X_1^2 - 0,044 X_2^2 - 0,1369 X_3^2 \quad (4.2)$$

Для модуля Юнга ( $Y_3$ ) рівняння регресії має вигляд:

$$Y_3 = 1,097 - 1,309 X_1 + 0,76 X_2 + 0,4306 X_3 - 0,007 X_1 X_2 - 0,644 X_1 X_3 + 0,205 X_2 X_3 + 0,625 X_1^2 + 1,3126 X_2^2 + 1,362 X_3^2 \quad (4.3)$$

Виконавши багатокритеріальну оптимізацію рівнянь регресії (4.1 – 4.3) за методом бажаності Харрінгтона [106], отримали такі значення факторів оптимізації: концентрація кислоти ( $x_1$ ) – 43,4 %, тривалість гідролізу ( $x_2$ ) – 60 хв, температура гідролізу ( $x_3$ ) – 58 °С.

Спектральний аналіз отриманих наноцелюлозних матеріалів показав, що зразки, виготовлені з негідролізованої целюлози непрозорі у видимій області спектру (рис. 4. 5, а). Проведення кислотного гідролізу і ультразвукової



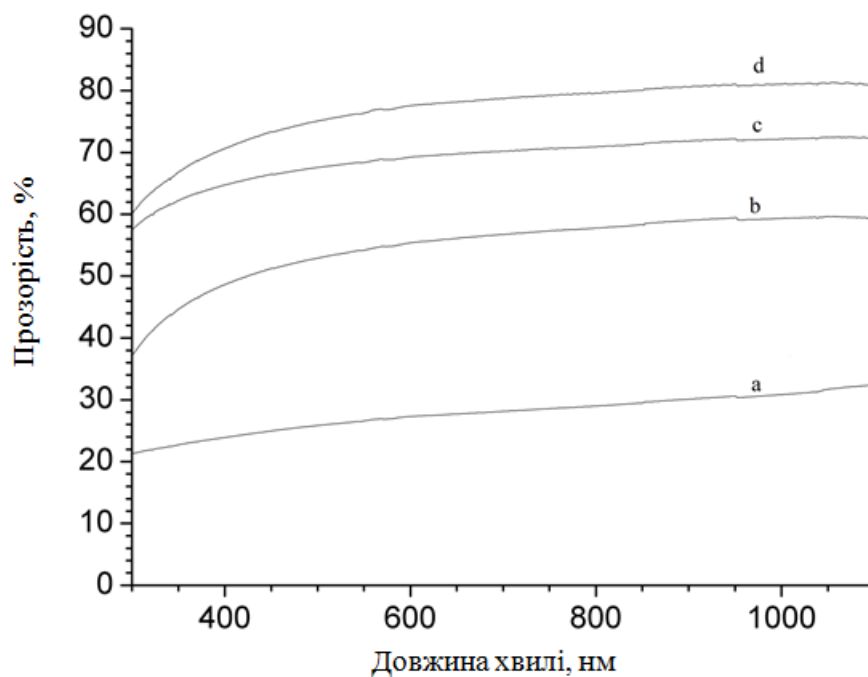
а – із сульфатної хвойної вибіленої целюлози, б – після розмелювання та гідролізу сульфатною кислотою з концентрацією 20 %, с – 30 %, d – 43 %, е – 50 % f – та 64 % після ультразвукової обробки

Рисунок 4.4 – Прозорі наноцелюлозні плівки

обробки механохімічно отриманої суспензії целюлози призводить до її стабілізації з утворенням гомогенного гелю, частинки наноцелюлози в якому не осідають, а під час висихання формують прозорі наноцелюлозні плівки (рис. 4.5, b-f) [1].

Спектри електронного поглинання зразків (рис. 4.5), отриманих із суспензій целюлози після кислотного гідролізу розмеленої целюлози із та без

ультразвукової обробки, свідчать про можливість одержання плівок із прозорістю понад 50 % в видимій області спектру.



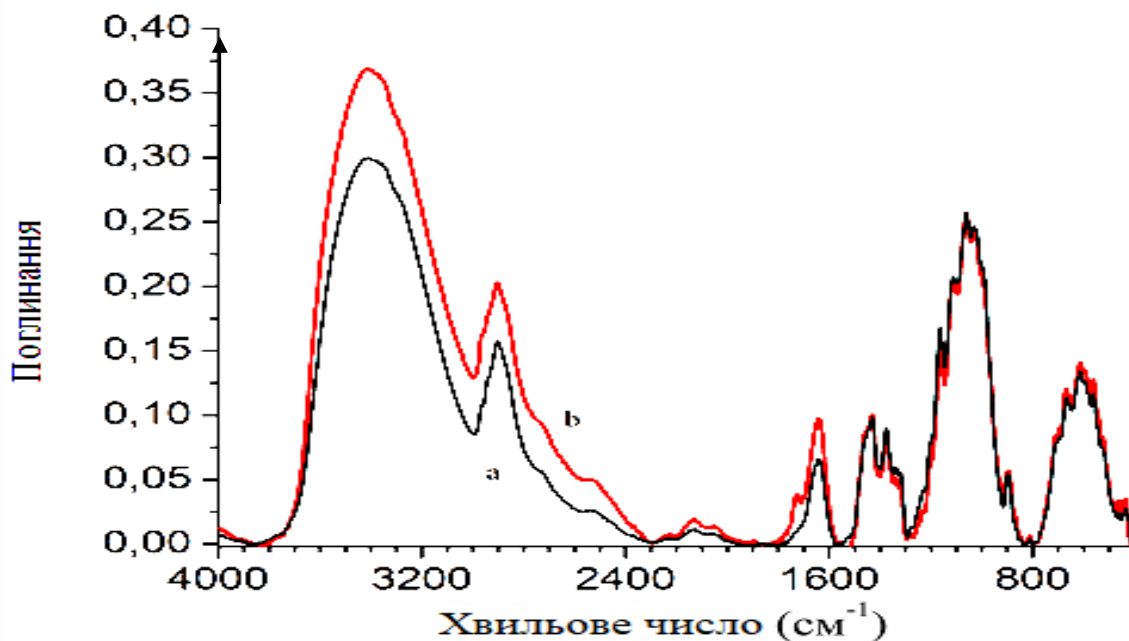
a – із сульфатної хвойної вибіленої целюлози, після гідролізу 30 % без ультразвукової обробки, b – із сульфатної хвойної вибіленої целюлози, після її гідролізу 43 % без ультразвукової обробки c, d – після обробки ультразвуком a і b

Рисунок 4.5 – Спектри поглинання плівок наноцелюлози

Крім того, встановлено, що ультразвукова обробка дисперсії целюлози призводить до значного збільшення прозорості плівок (рис. 4.5). Прозорість плівки, отриманої з суспензії целюлози, гідролізованої 43%-ю сульфатною кислотою і обробкою ультразвуком, становить 78 % при довжині хвилі 600 нм (рис. 4.5 d). Прозорість плівок, отриманих запропонованим способом вища ніж у нановолокнистих целюлозних плівок, отриманих з вибіленої целюлози з евкаліпта, акації і сосни, для яких відносний коефіцієнт пропускання знаходиться в межах 40 – 65 % [161]. Можна припустити, що підвищення прозорості плівок після обробки целюлозної суспензій ультразвуком пов'язано зі зменшенням розміру частинок гідролізованої целюлози.

Дослідження показали, що в плівках, отриманих на основі целюлози, після гідролізу сульфатною кислотою з концентрацією 50 % і вище, знижується прозорість. Також кислотна деструкція макромолекул целюлози зумовлює коричневий відтінок плівок.

На процес деструкції макромолекул целюлози, які відбуваються в процесах термо-хімічної обробки наноцелюлозної суспензії, вказують дані ІЧ спектроскопії (рис. 4.6).



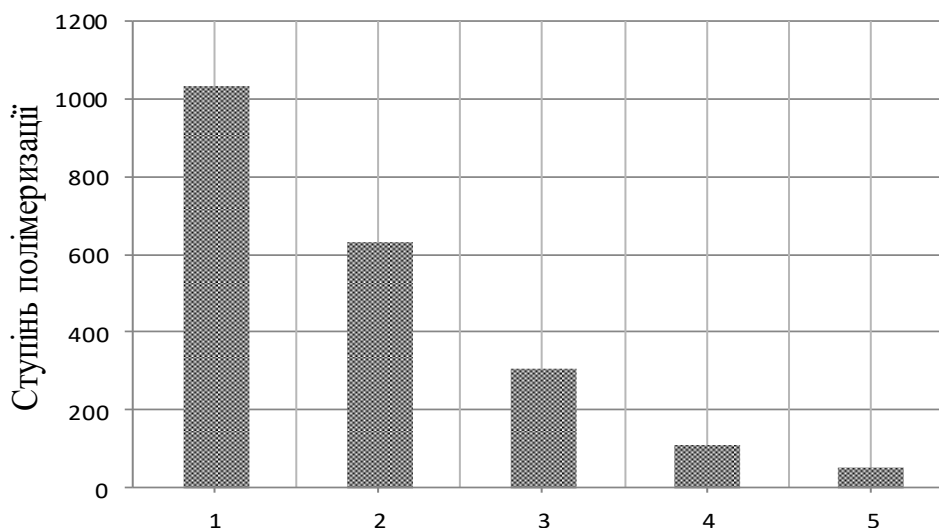
а – сульфатна хвойна вибілена целюлоза, б – сульфатна хвойна вибілена целюлоза після гідролізу сульфатною кислотою з концентрацією 43 %

Рисунок 4.6 – ІЧ-спектри поглинання

Як видно із наведених даних на рис. 4.6, в спектрі гідролізованого зразку целюлози виявлена смуга поглинання близько  $1730\text{ см}^{-1}$ , яка відповідає валентним коливанням подвійного зв'язку  $\text{C}=\text{O}$ . Розраховані індекси кристалічності як відношення інтенсивності смуг поглинання за довжини хвилі  $1430\text{ см}^{-1}$  та  $900\text{ см}^{-1}$  [161] для вихідної сульфатної хвойної вибіленої целюлози та целюлози після гідролізу сульфатною кислотою з концентрацією 43 % мають значення 1,74 і 1,82, відповідно.



Одержання наноцелюлози полягає в зменшенні розміру макромолекул целюлози. Зменшення розмірів агломератів целюлози підтверджується зміною ступеня полімеризації (СП) в результаті її механохімічної обробки. Залежність зміни СП целюлози від способу обробки наведено на рис. 4.7.

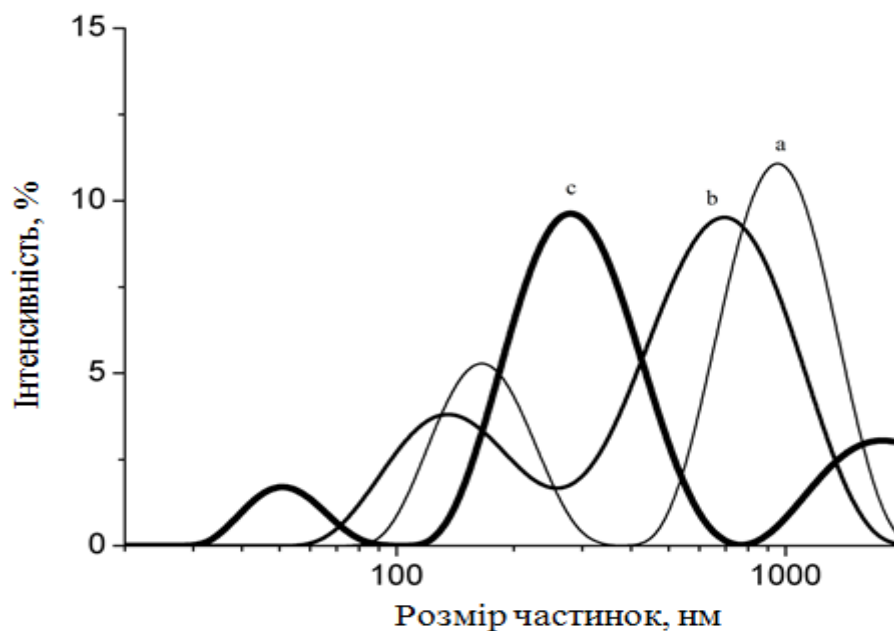


1 – вихідна целюлоза; 2 – целюлоза після розмелювання в ЛРК до 93 °ШР, 3 – целюлоза після гідролізу 43% -ної сульфатною кислотою 4 – після додаткової обробки ультразвуком, 5 – після гідролізу 64% -вою кислотою

Рисунок 4.7 – Залежність ступеня полімеризації сульфатної хвойної вибіленої целюлози від способу її обробки:

Як видно із даних, наведених на рис. 4.7, і розрахованих індексів кристалічності за формулою (2. 3), зменшення ступеня полімеризації відбувається в результаті видалення аморфних областей целюлозних фібрил за рахунок механохімічної обробки. Дане припущення підтверджується збільшенням значень індексів кристалічності, розрахованим відповідно до спектрів, наведених на рис. 4.7 в процесі механохімічної та ультразвукової обробки. Зниження ступеню полімеризації наноцелюлози, отриманої гідролізом 64 % сульфатною кислотою, пояснює зниження механічної міцності плівок, отриманих з даної суспензії. Для підтвердження зменшення розмірів частинок в процесі гідролізу і обробки ультразвуком, проведено аналіз динамічного

розсіювання світла (ДРС). Результати дослідження показали, що залежності динамічного розсіювання світла вказують на полідисперсність наноцелюлозних суспензій (рис. 4.8).

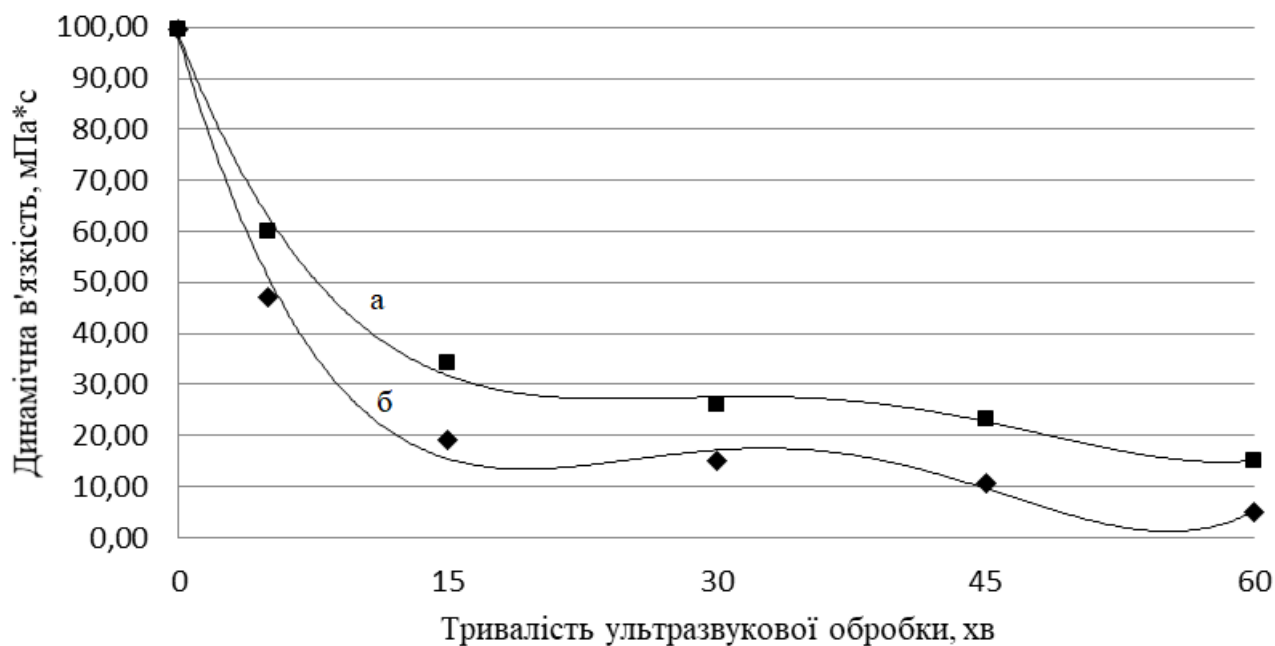


a – 30 %, b – 43 %, c – 50 %

Рисунок 4.8 – Розподіл за розмірами наночастинок целюлозних дисперсій, гідролізом сульфатної хвойної вибіленої целюлози сульфатною кислотою різної концентрації та ультразвукової обробки

Як видно із даних рис. 4.8, гідроліз целюлози сульфатною кислотою більш високої концентрації призводить до утворення дрібних наночастинок, що узгоджується з даними СП і свідчить про формування целюлозних плівок з вищою щільністю та прозорістю. Про зменшення розмірів часток наноцелюлози свідчить також зміна динамічної в'язкості суспензій від тривалості ультразвукової обробки (рис. 4.9). З даних рис. 4.9 видно, що зі збільшенням тривалості ультразвукової обробки суспензії наноцелюлози, відбувається її гомогенізація зі зменшенням її в'язкості.

Морфологія отриманих зразків наноцелюлози досліджена з використанням трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ). Механохімічна обробка целюлози призводить до утворення різних мереживних сіток

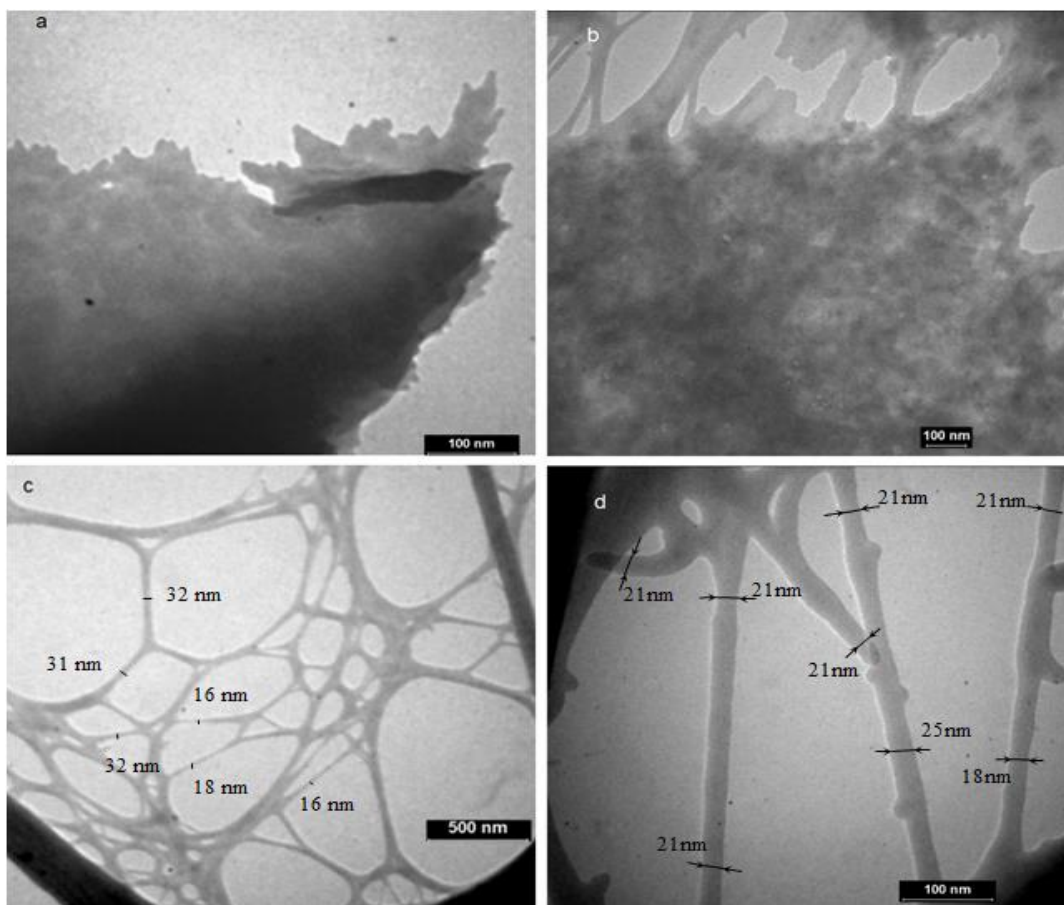


а – 44 кГц, б – 22 кГц

Рисунок 4.9 – Залежності зміни динамічної в'язкості наноцелюлозних суспензій від тривалості ультразвукової обробки за різної частоти

нанофібрильованої целюлози в залежності від різних технологічних параметрів її обробки: концентрації кислоти, температури, часу гідролізу і обробки ультразвуком (рис. 4.10.). Так, наприклад, агрегати з щільною структурою (рис. 4.10 а і б) утворюється з нановолокон в результаті взаємодії між ними. Крім того, формується мереживна структура (рис. 4.10 с) з діаметром наночастинок в діапазоні 10-20 нм (рис. 4.10 d). Утворені агрегати мають щільну упаковку. Швидше за все, це пов'язано із взаємодією між частинками після хімічної модифікації макромолекул целюлози в процесі її гідролізу.

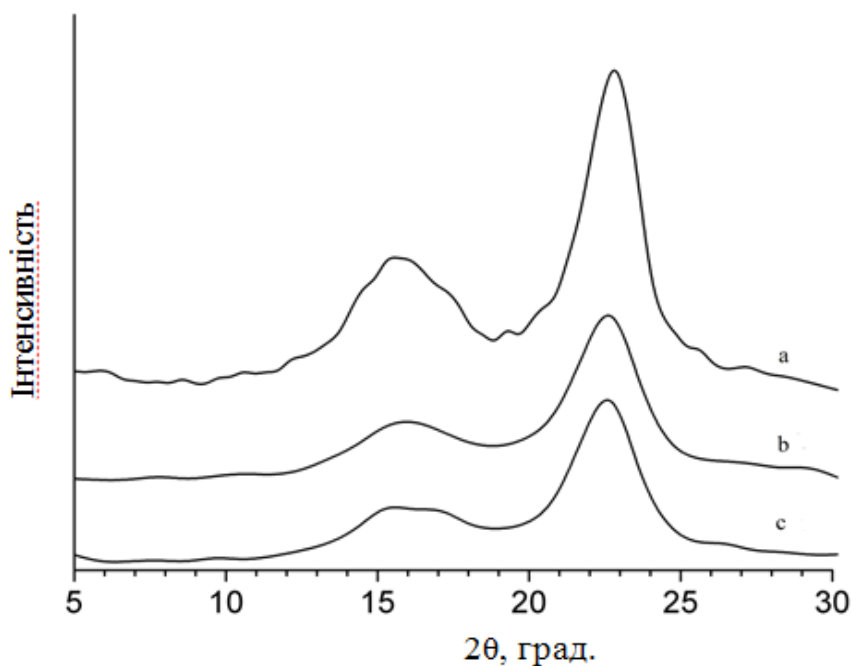
Отримані данні показали, що за м'яких умов гідролізу із низькою концентрацією сульфатної кислоти відбувається деструкція переважно аморфних областей целюлози і не руйнуються кристалічні області, що призводить до збільшення механічних властивостей плівок. Більш жорсткі умови гідролізу з використанням сульфатної кислоти концентрації понад 50 % призводять до руйнування як аморфних, так і кристалічних ділянок целюлози, що підтверджується коричневим кольором плівок і зменшенням СП целюлози.



а - 30 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 °C, 30 хв тривалість; б - 64 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 20 °C, 5 тривалість;  
с, d - 43 %  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 45 °C, 45 тривалість

Рисунок 4.10 – TEM наноцелюлозних суспензій, отриманих за різних умов гідролізу сульфатної хвойної вибіленої целюлози сульфатною кислотою та ультразвукової обробки впродовж 30 хв

Збільшення частки кристалічної фази отриманих зразків целюлози було досліджено методами рентгенівської дифракції (рис. 4.11). Рентгенограми показали, що розмелювання, гідроліз і обробка ультразвуком впливає на індекс кристалічності (ІК) целюлози. Індекс кристалічності вихідної целюлози, гідролізованої целюлози і обробленої ультразвуком становлять 75 %, 78,3 % і 79,8 %, відповідно. Отримані данні вказують на збільшення впорядкованості макромолекул за рахунок зниження вмісту аморфної частин целюлози в результаті проведеної обробки.



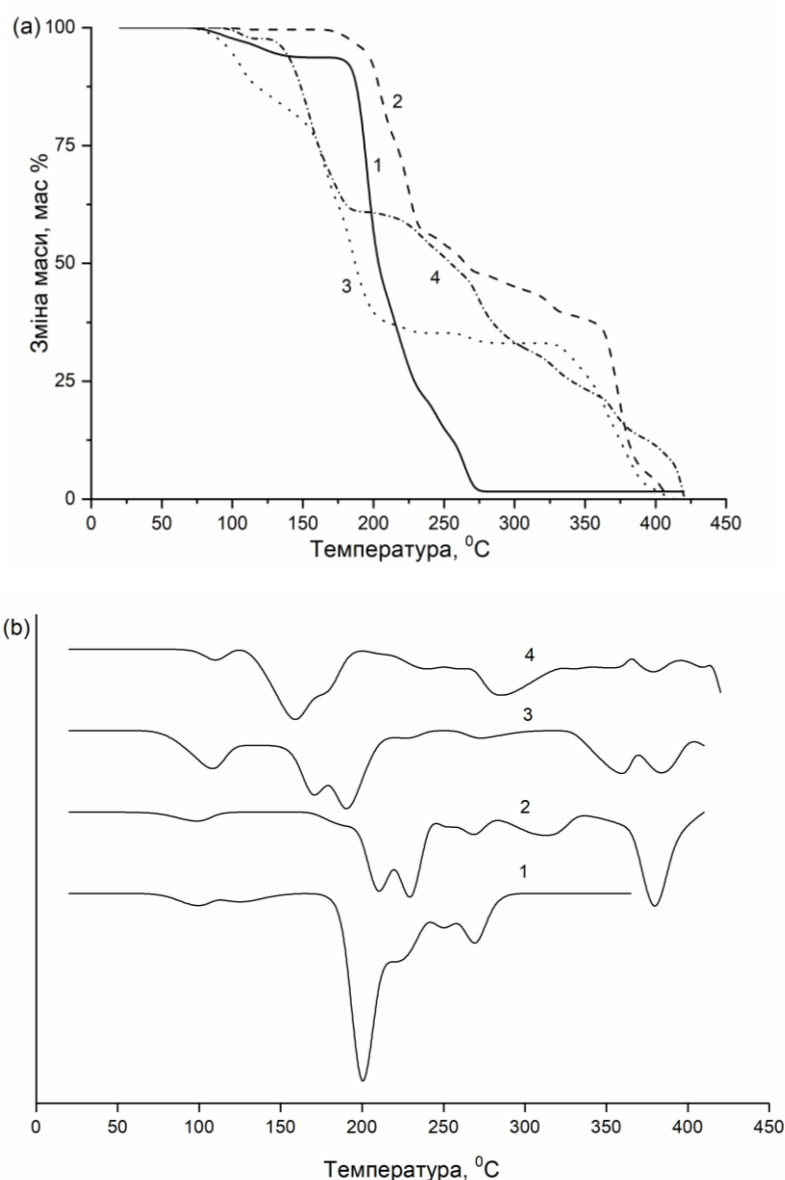
а - вихідна целюлоза, б - целюлоза після розмелювання і гідролізу розчином 43 %-ї сульфатної кислоти; с - целюлоза після додаткової обробки ультразвуком

Рисунок 4. 11 – Рентгенівські спектри зразків целюлози

Для підтвердження даних рентгенівської дифракції також враховували ІЧ спектри зразків целюлози. Ступінь кристалічності целюлози обчислювали співвідношенням між інтенсивністю поглинання в областях  $1430$  і  $900\text{ см}^{-1}$  (рис. 4.6). Розрахунки зазначених співвідношень для зразків целюлози показали, що для вихідної целюлози, гідролізованої целюлози і целюлози після ультразвукової обробки індекс кристалічності становить відповідно 1,74; 1,82 і 1,86. Таким чином, збільшення індексу кристалічності узгоджується з даними рентгенівської дифракції.

Термічна стабільність зразків целюлози досліджена методом термогравіметричного аналізу (ТГА) і диференціально термічного аналізу (ДТА). Криві термогравіметричного і диференціально термічного аналізу повітряно-сухих зразків вихідної целюлози, а також целюлози після розмелювання до  $93^\circ\text{ ШР}$ , після розмелювання і гідролізу сульфатною

кислотою концентрації 43% та після додаткової ультразвукової обробки показано на рис. 4.12.



1 - сульфатна вибілена хвойна целюлоза, 2 – целюлоза після розмелювання до 93 °ШР, 3 – гідроліз 43% -ю сульфатною кислотою 4 – після додаткової обробки ультразвуком

Рисунок 4.12 – Криві термогравіметричного аналізу (а) і диференціально термічного (б)

Характер диференціально-термогравіметричних кривих вказує на невеликий пік в області температур близько 80 – 110 °C за рахунок

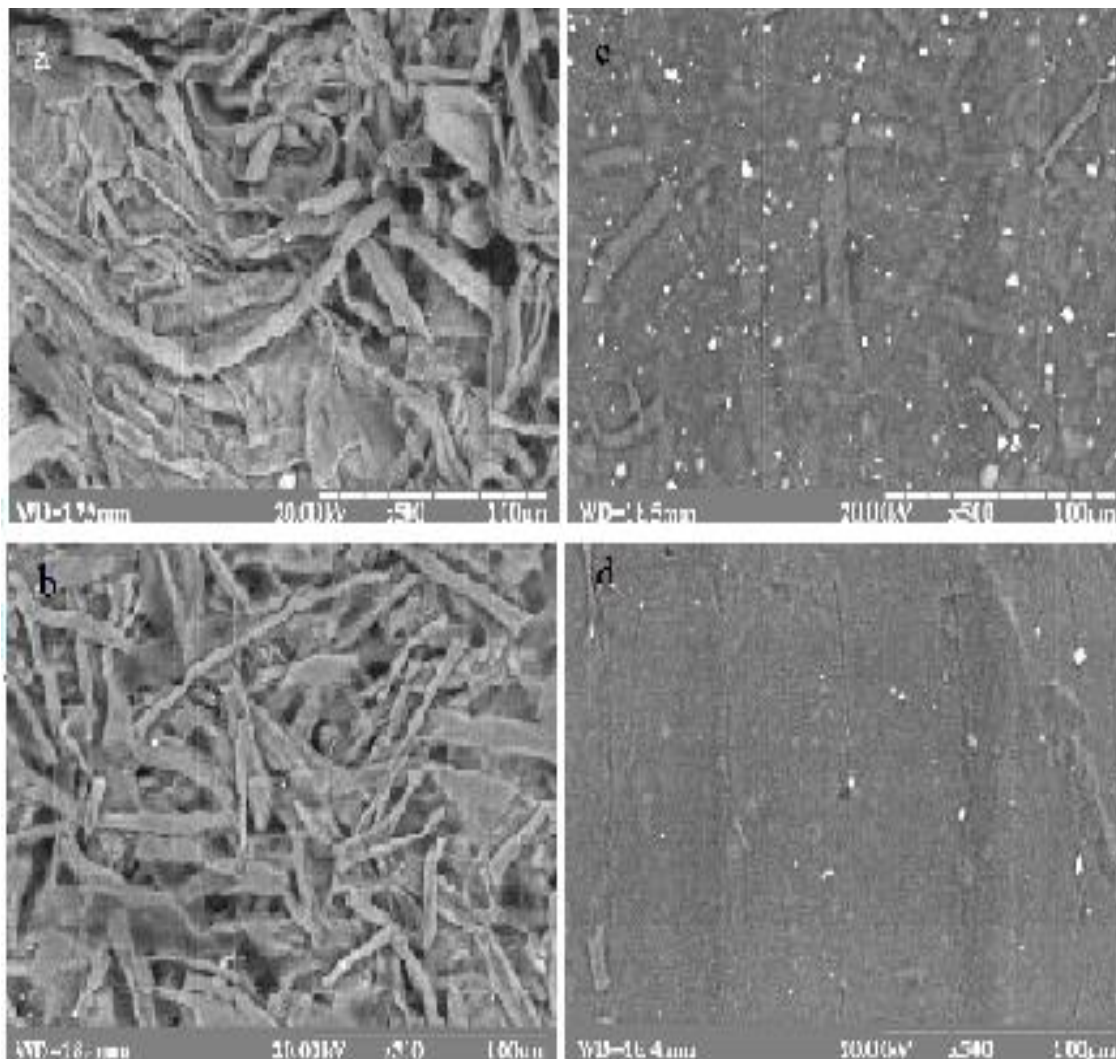
випаровування адсорбованої води. Крім того, за температури 200 °C відбувається максимальна втрата ваги для вихідної целюлози. Отримані дані свідчать, що целюлоза після розмелювання до 93 °ШР більш термічно стабільна (температура максимальної втрати ваги складає 220 - 240 °C). Це відбувається за рахунок утворення більш сильних водневих зв'язків між окремими фібрильованими волокнами целюлози. Температура розкладання целюлози після розмелювання, гідролізу 43 % сульфатною кислотою і целюлози після додаткової ультразвукової обробки становить 170 і 150 °C, відповідно. Повна деструкція целюлози спостерігається близько 400 °C. Нижча температура деструкції механохімічно обробленої целюлози в порівнянні з вихідною целюлозою обумовлена збільшенням кількості вільних кінцевих ланцюгів целюлози, термічна деструкція яких починається за нижчої температури, що підтверджується літературними даними [162]. Також наявність на поверхні нановолокон сульфатних груп знижує температуру деструкції [163].

## **4.2 Визначення оптимальних значень технологічних параметрів одержання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини**

### **4.2.1 Одержання наноцелюлози зі органосольвентної солом'яної целюлози**

Для одержання наноцелюлози використовували пшеничну целюлозу, отриману після двохстадійного варіння в середовищі ізобутанолу на першій стадії та в суміші оцтової кислоти і пероксиду водню на другій. Отримана органосольвентна целюлоза мала наступні показники якості: вміст залишкового лігніну – сліди, вміст золи – 1,4 %, ступінь полімеризації – 400.

Морфологію вихідної целюлози та підготовлених плівок вивчено за допомогою скануючого електронного мікроскопу. На рис. 4.13 наведено зображення поверхні целюлози, отриманої методом двохстадійного варіння в ізобутанолі та суміші ПОК до та після ультразвукової обробки.



а – двохстадійного варіння в системі ізобутанол – гідразин – КОН-гідразин та в суміші ПОК, b - гідроліз сульфатною кислотою 43 %, с – після двохстадійного варіння в ізобутанолі та суміші ПОК та ультразвукової обробки, d –целюлоза після гідролізу сульфатною кислотою 43 % та ультразвукової обробки

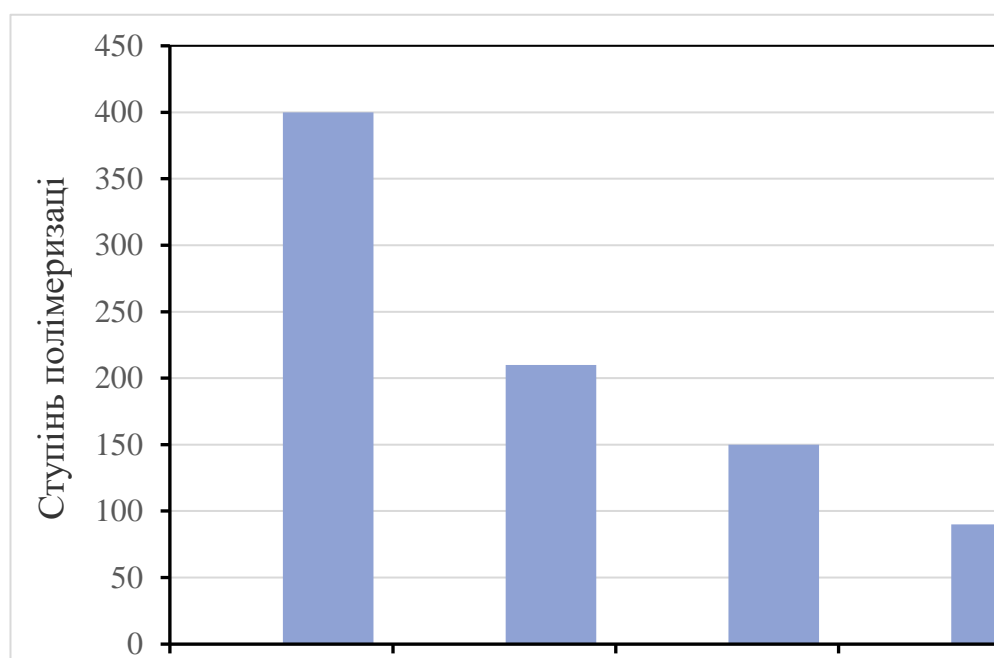
Рисунок 4.13 – СЕМ зображення солом'яної целюлози:

Як видно рис. 4.13,а, довжина волокон органосольвентної солом'яної целюлози становить більше 100 мкм. Термохімічна обробка даної целюлози у вигляді суспензії ультразвуком значно зменшує довжину волокон (менше 50 мкм) та відбувається гомогенізація суспензії (рис. 4.13,б), волокна целюлози утворюють плівку з щільною структурою (рис. 4.13,с). Проведення гідролізу



вихідної солом'яної целюлози приводить до суттєвого зменшення довжини та ширини волокон (рис.4.13 b). Додаткова ультразвукова обробка гідролізованої суспензії целюлози сприяє утворенню гомогенної структури плівок, а довгі волокна зовсім відсутні. Таким чином, термохімічна та ультразвукова обробка солом'яної целюлози призводить до утворення однорідних наноцелюлозних плівок з прозорістю на рівні 50 – 60 %.

Зміна розмірів целюлозних волокон також підтверджується даними ступеня полімеризації, дані яких наведено на діаграмі (рис. 4.14).

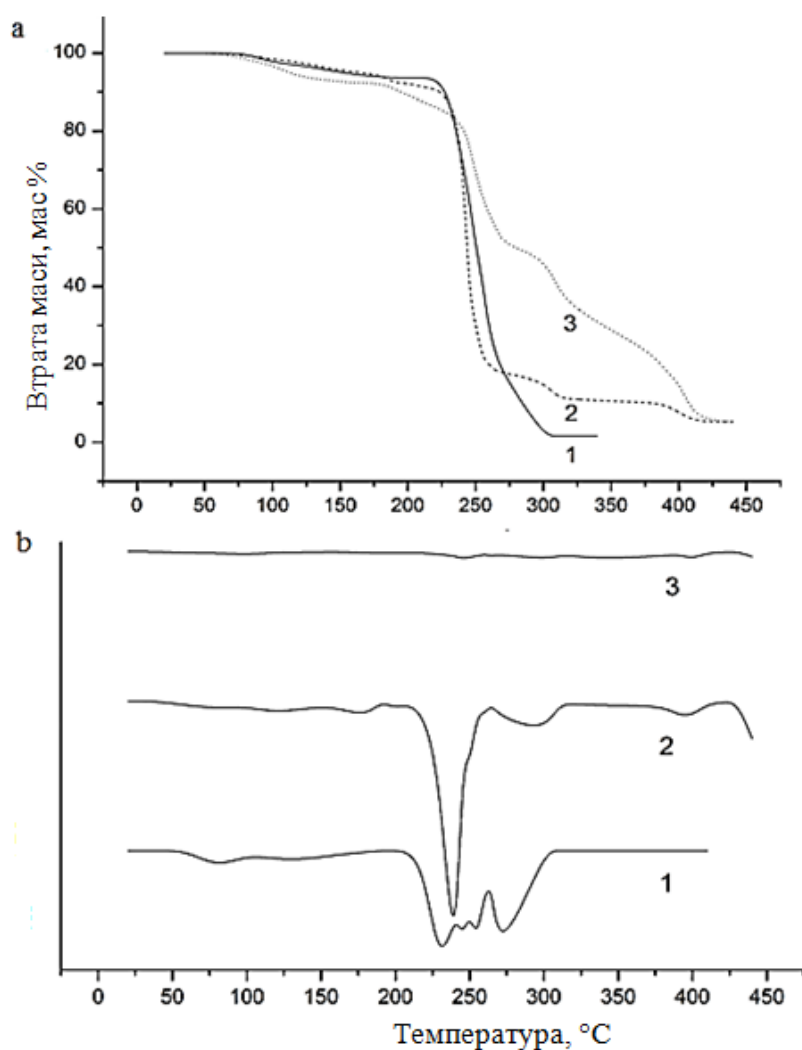


a – двохстадійного варіння в системі ізобутанол – гідразин – КОН-гідразин та в суміші ПОК, b - гідроліз сульфатною кислотою 43 %, c – після двохстадійного варіння в ізобутанолі та суміші ПОК та ультразвукової обробки, d –целюлоза після гідролізу сульфатною кислотою 43 % та ультразвукової обробки

Рисунок 4. 14 – Залежність ступеня полімеризації целюлози від умов обробки

З метою визначення термічної стійкості зразків органосольвентної солом'яної целюлози, отриманих двохстадійного варіння в ізобутанолі і суміші

ПОК, та nanoцелюлозних плівок проведено їх термогравіметричний аналіз (рис. 4.15).



1 – целюлоза після першої стадії варіння в ізобутанолі, 2 – целюлоза після другої стадії варіння в суміші ПОК, 3 – nanoцелюлозні плівки

Рисунок 4.15 – Криві гравіметричного (а) та диференціально термічного аналізу (б)

На дослідження взято солом'яну целюлозу після першої стадії варіння в середовищі ізобутанолу (1), целюлозу після другої стадії варіння в суміші ПОК (2) та nanoцелюлозні плівки після гідролізу 43 % сульфатною кислотою з ультразвуковою обробкою (3). Зразки целюлози зберігалися в однакових

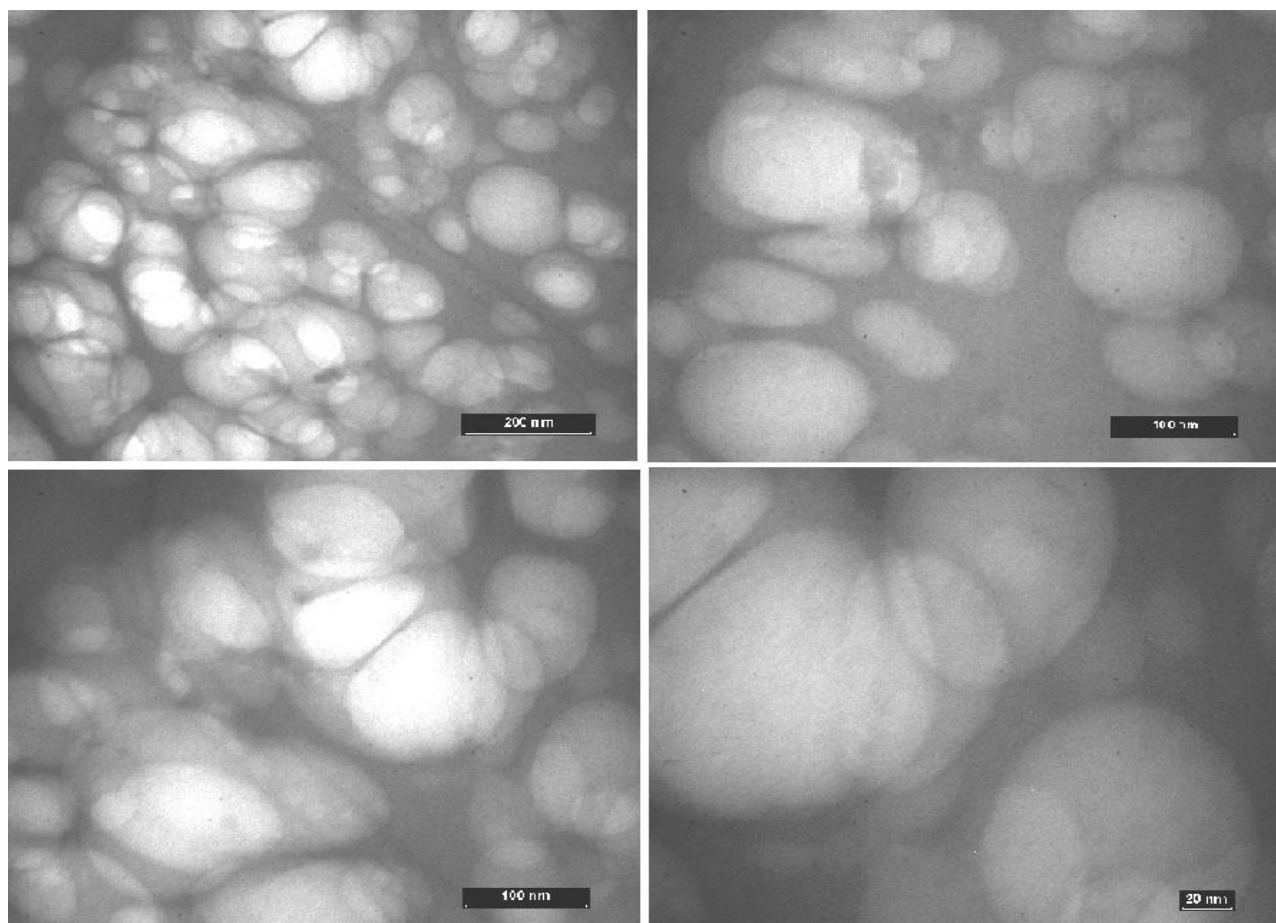
стандартних умовах. Із термогравіметричних кривих (рис. 4.15) видно, що початкова температура втрати маси для всіх зразків становить близько 80 °С, яка пов'язана з випаровуванням вологи з волокна. Основна втрата маси під час процесу термічної деструкції целюлози починається за 220 – 240 °С і продовжується до 300 °С.

Для зразка (2) характерна втрата маси близько 60 % в діапазоні температур 220 – 260 °С і продовжується до 400 °С, оскільки друга стадія варіння з елементами гідролізу збільшує вміст кристалічної частини целюлози та відбувається зміцнення водневих зв'язків між її молекулами. Деструкція наноцелюлозних плівок (крива 3) має інший характер. Втрата маси до 10 % наноцелюлозних плівок відбувається за температури 160 °С, а за 240 °С – додатково ще на 10 %. Для наноцелюлозних плівок не характерна різка втрата маси в діапазоні температур 220 – 260 °С, а відбувається поступово до 400 °С. Це пояснюється тим, що в процесі термохімічної обробки та ультразвукової гомогенізації відбувається утворення щільної структури між молекулами целюлози.

На рис. 4.16 наведено ТЕМ знімки отриманої солом'яної наноцелюлози з метою дослідження морфології отриманих зразків. Солом'яна наноцелюлоза, отримана двохстадійним варінням стебел соломи та гідролізом сульфатною кислотою з наступною ультразвуковою обробкою являє собою нанофібрилярну целюлозу з багатошаровою структурою. Нановолокна формують ажурні сітки в результаті взаємодії між частинками наноцелюлози. Крім того, експериментально встановлено, що діаметр окремих частинок наноцелюлози становить менше 20 нм, а довжина фібрил - до декількох мікрометрів.

Дифракційні рентгенограми досліджених зразків целюлози (рис. 4.17) показали, що після двохстадійного варіння можливо одержати целюлозу з індексом кристалічності 72,5 % (табл. 4.2), після приготування суспензії з даної целюлози і ультразвукової обробки індекс кристалічності істотно знижується, що пов'язано з частковою аморфізацією кристалічної структури целюлози і руйнуванням кристалів під дію високої енергії УЗ обробки. Гідроліз даної

целюлози збільшує індекс кристалічності ще на 4 % (до 76,3 %) за рахунок видалення аморфної частини целюлози і виділення міцних кристалів.



а – отриманої після двохстадійного варіння,

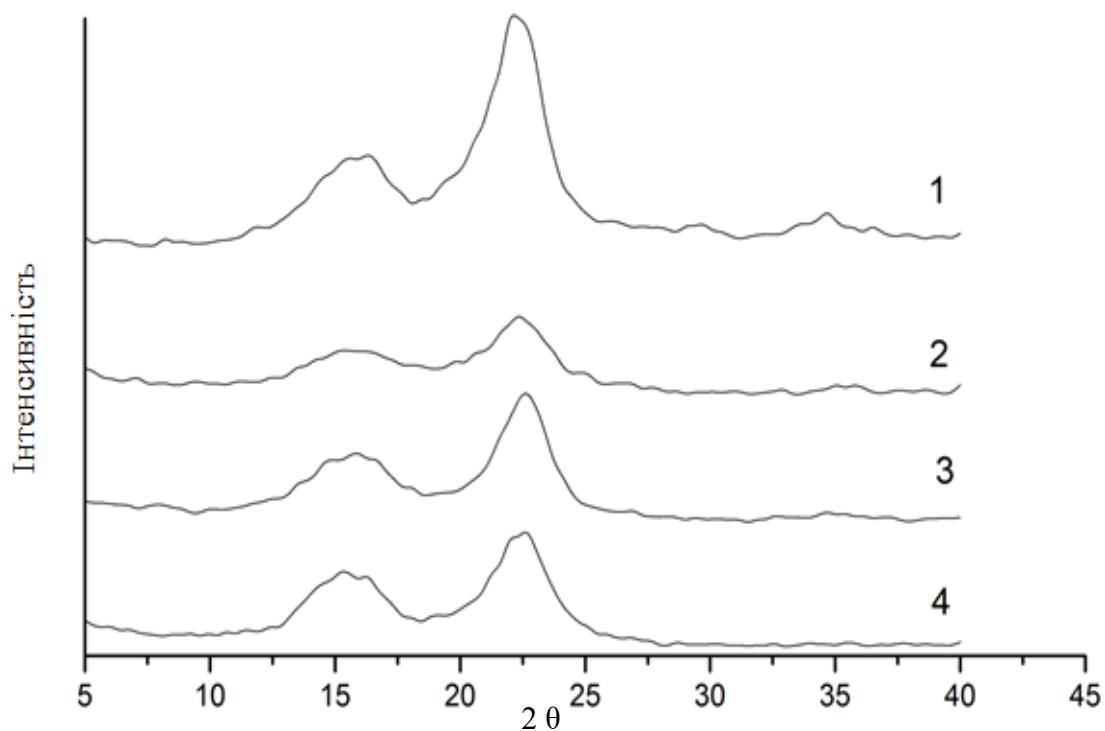
б – гідроліз 43 % сульфатною кислотою

в, г - ультразвукова обробкою 30 хв на різних збільшеннях мікроскопу

Рисунок 4. 16 – TEM зображення суспензії солом'яної наноцелюлози,

Обробка ультразвуком целюлози після гідролізу не суттєво знижує індекс кристалічності целюлози і становить 72,2 %.

Експериментально встановлено, що отримана органосольвентна целюлоза придатна для хімічної переробки, зокрема, у наноцелюлозу. Вибрані технологічні параметри дозволяють одержати нанофібрильовану целюлозу з діаметром до 20 нм та індексом кристалічності до 72,5 %.



1 – двухстадійне варіння в ізобутанолі і суміші ПОК, 2 – 1 після ультразвукової обробки, 3 – 1 після гідролізу сульфатною кислотою 43 %, 4 – целюлоза після, гідролізу  $\text{H}_2\text{SO}_4$  43 % та ультразвукової обробки

Рисунок 4.17 – Рентгенівські дифрактограми зразків солом'яної целюлози та наноцелюлози

Таблиця 4.2

Значення індексу кристалічності зразків органосольвентної солом'яної целюлози

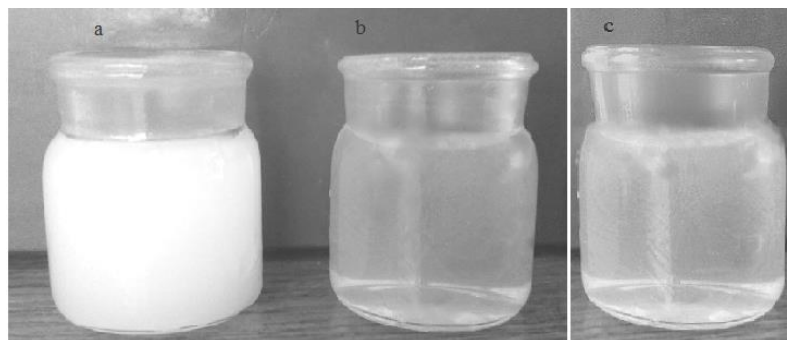
№ зразка	Спосіб обробки целюлози	$I_{\text{non-cr}}$	$I_{200}$	ІК, %
1	солом'яна целюлоза після двухстадійного варіння в ізобутанолі і суміші ПОК	176	646	72,5
2	Після додаткової ультразвукової обробки	89	211	57,8
3	Солом'яної целюлоза після гідролізу $\text{H}_2\text{SO}_4$ 43 %	82	345,7	76,3
4	Солом'яної целюлоза після гідролізу $\text{H}_2\text{SO}_4$ 43 % та УЗ обробки	86	309	72,2

Також для одержання nanoцелюлози використовували органосольвентну солом'яну целюлозу, отриману за схемою, описаною в пункті 3.2.1. Для гідролізу взято целюлозу, отриману після лужної обробки 5% NaOH впродовж 120 хв та наступного варіння в розчині ПОК впродовж 120 хв.

Для визначення оптимальних умов одержання nanoцелюлози проведено дослідження тривалості та температури гідролізу органосольвентної солом'яної целюлози з концентрацією сульфатної кислоти 43, 50 та 64 %.

Дослідження показали, що при використанні 40 % кислоти, ГМ 16: 1 за температури 20 – 60 °С тривалістю 30 – 60 хв. не відбувається повне розчинення волокон целюлози. Дані умови гідролізу не підходять для одержання наночастинок целюлози. Проведення обробки целюлози розчином сульфатної кислоти 64 % за температури 60 °С призводить до обуглювання целюлози. Тому для одержання стабільної суспензії nanoцелюлози під дією кислоти з концентрацією від 45 до 60 % проводили за температури 45 °С, а гідроліз з концентрацією кислоти 64 % – тільки за температури 20 °С.

Для одержання стабільної колоїдної суспензії nanoцелюлози після її відмивання проводили ультразвукову обробку розчинів целюлози. На рис 4.19 наведено зразки суспензії солом'яної nanoцелюлози до (а) та після (б) ультразвукової обробки та після трьох місяців зберігання (с)



а – до УЗ обробки, б – після УЗ обробки, с – після трьох місяців зберігання

Рисунок 4.18 – Суспензії nanoцелюлози

Як видно з рис. 4.18, при дії ультразвуку високої інтенсивності на суспензію наноцелюлози відбувається кавітація, що призводить до розривання зв'язків між молекулами в результаті тиску, що створюється. Під час дії ультразвуку на волокна целюлози відбувається їх подрібнення на мікро- та наночастинки. Під час такого оброблення сильно підвищується температура розчину наноцелюлози, яка може досягати 90 °С, тому суспензію необхідно постійно охолоджувати. Наночастинки целюлози здатні пропускати світло в видимій області спектру, що робить їх прозорими. Гелеподібний стан і прозорість наноцелюлози зберігається впродовж декількох місяців (рис. 4.18, с).

З отриманих суспензій виготовляли прозорі наноцелюлозні відливки для дослідження їх характеристик. У таблиці 4.3 наведено результати міцності на розрив та щільності зразків целюлози, отриманих за різних умов гідролізу сульфатною кислотою концентрацією 43 % та 50 %.

Як видно із даних таблиці 4.3, вищу міцність на розрив мають зразки наноцелюлози, які отримано за умов гідролізу сульфатною кислотою з концентрацією 43 %, впродовж 90 хв після УЗ обробки тривалістю 60 хв. За даних умов можливо одержати наноцелюлозні плівки з міцністю до 120 МПа.

Щільність отриманих зразків наноцелюлози знаходиться в межах від 0,75 г/см<sup>3</sup> до 1,25 г/см<sup>3</sup>. Висока щільність зразків наноцелюлози зумовлена утворенням непористої щільно упакованої структури та утворення міцної мережі нановолокон целюлози. Одержання наноцелюлози зі стебел пшеничної соломи підтверджується даними просвічуючої електронної мікроскопії (рис. 4.21). Як видно із наведених на рис. 4.19 даних, діаметр частинок наноцелюлози знаходиться в межах від 16 нм до 20 нм.

Таблиця 4.3

Показники якості наноцелюлозних плівок, після гідролізу 43 та 50 %  
отриманих за різних умов тривалості, температури гідролізу та ультразвукової  
обробки

Тривалість гідролізу, хв.	Тривалість ультразвукової обробки, хв.	Показники якості отриманих плівок					
		Концентрація 43 %			Концентрація 50 %		
		Щільн., г/см <sup>3</sup>	Міцність на розрив, МПа	Прозо- рість,%	Щіль- н., г/см <sup>3</sup>	Міцність на розрив, МПа	Прозо- рість,%
Температура 60 °С							
30	30	1,20	43,3	44	1,10	66,7	57
	45	1,20	57,5	52	1,23	70,0	65
	60	1,22	59,0	70	1,25	75,0	67
60	30	1,25	55,5	68	1,12	48,0	54
	45	1,20	60,0	70	1,23	60,6	67
	60	1,30	62,0	74	1,34	78,0	70
90	30	1,00	44,4	38	1,60	123,0	60
	45	1,00	40,0	68	1,65	115,0	70
	60	1,20	41,0	72	1,60	195,0	74
Температура 40 °С							
30	30	0,77	56,0	25	1,00	44,0	34
	45	1,04	58,3	40	0,98	54,1	42
	60	1,05	80,0	41	0,85	66,7	49
60	30	1,09	54,5	30	1,12	50,0	37
	45	1,08	59,3	43	1,25	66,1	45
	60	1,16	77,7	52	1,23	83,3	55
90	30	1,05	70,7	12	0,96	77,5	53
	45	1,12	83,3	35	0,97	105,0	58
	60	1,23	124,0	56	1,00	85,0	70

Для дослідження зміни індексу кристалічності стебел пшеничної соломи в процесі перетворення їх у наноцелюлозу проведено рентгеноструктурний аналіз зразків, отриманих в результаті її термохімічного оброблення (рис. 4.20). Аналіз отриманих рентгеноструктурних спектрів та розрахунків індексу кристалічності проведено за наведеними вище методиками. Встановлено, що індекс кристалічності целюлози після лужної обробки становить 59,4 %, після



варіння в суміші ПОК – 66,2 %, гідроліз сульфатною кислотою підвищує ступінь кристалічності до 70 %, додаткова обробка ультразвуком суспензії

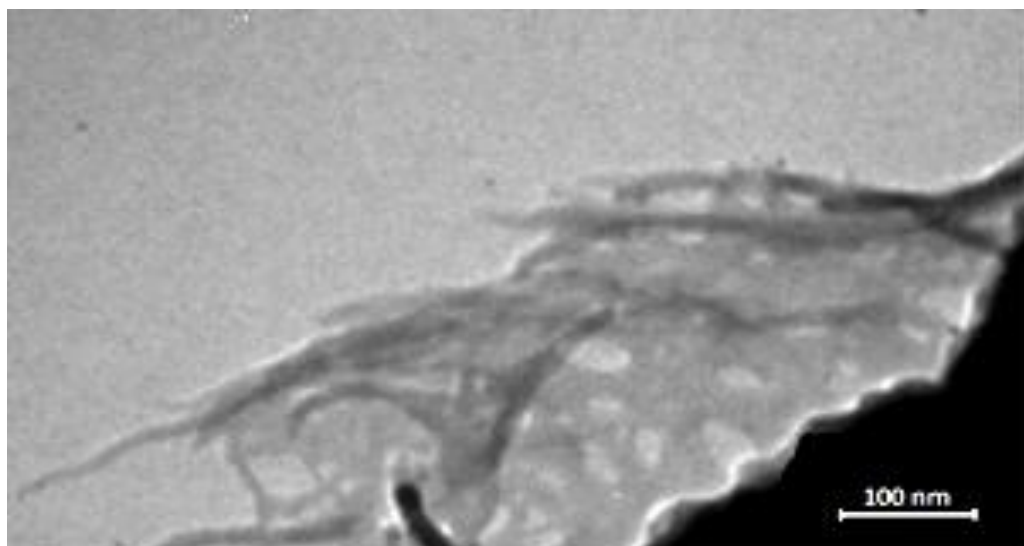
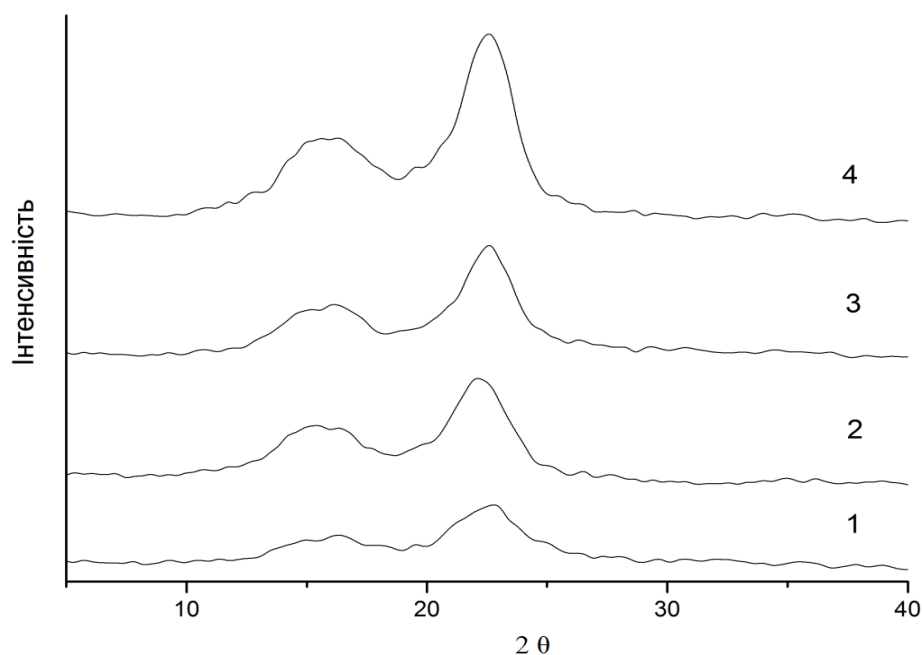


Рисунок 4.19 – Зображення ТЕМ наноцелюлози після гідролізу за умов 43% кислота, 60 °С, 90 хв, з УЗ 60 хв



1 – солома після обробки NaOH 5 % 2 год, 2 – целюлоза після варіння в суміші ПОК 3 год, 3 – після гідролізу  $H_2SO_4$  43 % за 60 °С, 90 хв, без УЗ, 4 – зразок після додаткової УЗ обробки 60 хв

Рисунок 4.20 – Рентгеноструктурні спектри зразків

наноцелюлози сприяє підвищенню індексу кристалічності до 71,3 %.

Для одержання математичних моделей процесу одержання наноцелюлози з органосольвентної солом'яної целюлози проводили повний факторний експеримент типу  $2^4$ , робоча матриця планування якого наведена у табл. В2 Додатку В. Методом математичної обробки даних повного факторного експерименту отримано наступні експериментально-статистичні моделі процесу одержання наноцелюлози з органосольвентної солом'яної целюлози.

Для міцності на розрив:

$$Y_1 = 83,06 + 15,56 X_1 + 4,938 X_2 + 14,31 X_3 + 19,69 X_4 - 0,813 x_1x_2 + 7,313 x_1x_3 + 4,68 x_1x_4 + 18,938 x_2x_3 + 3,81 x_2x_4 + 4,587 x_3x_4 \quad (4.4)$$

для оптичної прозорості:

$$Y_2 = 54,9 + 1,787 X_1 + 11,413 X_2 + 14,913 X_3 + 10,163 X_4 + 0,537 X_1X_2 + 1,787 X_1X_3 - 0,463 X_1X_4 - 4,838 X_2X_3 - 0,088 X_2X_4 - 4,838 X_3X_4 \quad (4.5)$$

Оптимізація процесу одержання наноцелюлози з органосольвентної солом'яної целюлози дозволила встановити кращі значення технологічних показників, які рекомендовано для проведення процесу гідролізу: тривалість гідролізу 90 хв, температура – 60 °С, концентрація сульфатної кислоти – 43 %, тривалість УЗ обробки – 60 хв. При цьому значення узагальненої функції бажаності Харрінгтона становить 0,801, що відповідає показнику «високий» за шкалою бажаності.

#### **4.2.2 Одержання наноцелюлози із органосольвентної льняної целюлози**

Для одержання наноцелюлози із органосольвентної льняної целюлози проведено її гідроліз відповідно до методики, викладеної у п. 2.2 розділу 2. В результаті проведеного дослідження встановлено, що гідроліз органосольвентної льняної целюлози за високої концентрації сульфатної кислоти 64% за температури 30 – 60 °С тривалістю 30 – 60 хв призводить до повного руйнування целюлози, оскільки кислота активно реагує з целюлозою і

розчиняючи її до моносахаридів, а розчин набуває коричневого кольору. Результати проведених термохімічних методів обробки органосольвентної льняної целюлози та впливу технологічних параметрів її гідролізу під дією сульфатної кислоти концентрацією 43 % і 50 % на показники якості наноцелюлози наведено в табл. 4.3. Із наведених даних видно, що підвищення температури гідролізу до 60 °С стріє підвищенню міцності зразків наноцелюлози, щільності та прозорості наноцелюлозних плівок. На прозорість отриманих плівок суттєво впливає збільшення тривалості ультразвукової обробки наноцелюлозної суспензії.

Дослідження впливу температури процесу гідролізу органосольвентної льняної целюлози показали, що кращі фізико-механічні показники мають зразки наноцелюлози, які отримано за температури 60 °С.

Таблиця 4.4

**Показники якості наноцелюлозних плівок із органосольвентної льняної целюлози**

Темпе- ратура, °C	Трива- лість гідролі- зу, хв.	Трива- лість УЗ обробки, хв.	Показники якості наноцелюлозних плівок			
			Товщина, мкм	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Міцність на розрив, МПа	Прозорість, %
Концентрація H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 43 %						
60	30	30	35т	1,2	50	40
		45	30	1,2	57	45
		60	30	1,37	70	57
	90	30	20	1,15	50	42
		45	25	1,2	60	51
		60	25	1,2	65	60
Концентрація H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 %						
30	30	30	20	1,1	45	25
		45	15	1,17	53	28
		60	15	1,3	59	35
	90	30	20	1,0	30	30
		45	20	1,1	-	-
		60	20	1,1	-	-

Подальше підвищення температури і тривалості гідролізу з 30 до 90 хвилин призводить до руйнування целюлозних волокон, що є причиною одержання плівок із меншою міцністю, щільністю і прозорістю (табл. 4.4). Із даних табл. 4.4 також видно, що зразки наноцелюлози, які отримано гідролізом органосольвентної льняної целюлози розчином сульфатної кислоти концентрації 50 %, мають більш низькі показники якості у порівнянні із зразками наноцелюлози після гідролізу целюлози розчином сульфатної кислоти концентрацією 43 %. Збільшення тривалості ультразвукової обробки суспензії наноцелюлози після 90 хвилин гідролізу не вказує на можливість утворення міцних плівок, оскільки відбувається їх розтріскування на окремі кристали. Міцність на розрив та модуль Юнга наноцелюлозних плівок зменшується до 30 МПа та 3,8 ГПа, відповідно. Крім того, дослідження впливу тривалості ультразвукової обробки показали, що утворення гомогенної суспензії наноцелюлози з концентрацією 0,5 % відбувається за 30 хвилин. Подальше збільшення тривалості дії ультразвуку сприяє підвищенню прозорості суспензії наноцелюлози та зменшенню в'язкості, що свідчить про зменшення розміру целюлозних волокон. Тому збільшення тривалості ультразвукової обробки покращує фізико-механічні показники наноцелюлозних плівок: міцність на розрив зростає з 50 до 70 МПа, модуль Юнга з 6,3 до 9,0 ГПа, щільність – від 1,2 до 1,37 г/см<sup>3</sup>, а прозорість - від 40 % до 60 % (рис. 4.21.).



а – після гідролізу  $\text{H}_2\text{SO}_4$  43 % за температури 60 °С та УЗ обробкою 30 хв, б – 45 хв, в – 60 хв, г – після  $\text{H}_2\text{SO}_4$  50 % за температури 30 °С та ультразвуковою обробкою 45 хв

Рисунок 4.21 – Зображення прозорих наноцелюлозних плівок, отриманих з органосольвентної льняної целюлози

Зміна морфологічної будови дослідженої рослинної сировини в процесі її хіміко-термічної обробки досліджувалася за допомогою скануючої електронної мікроскопії. Лляні волокна мають волокнисту структуру, волокна однорідні, довгі, а поверхня гладка. Під час процесу варіння волокна вкорочуються та зменшуються їх розміри поперечного перерізу за рахунок видалення лігніну, мінеральних та екстрактивних речовин із рослинної сировини. Ширина лляних волокон більше 20 мкм, а після перекисного варіння та лужної обробки становить 20 та 10 мкм, відповідно. Довжина лляних волокон зменшується і становить декількох міліметрів. При подальшій лужній обробці відбувається подальше видалення нецелюлозних компонентів волокна, вони мають більш рівномірний розмір і ширину до 10 мкм. Наноцелюлозна плівка має однорідну структуру з недиференційованими розмірами волокон.

Топографічна характеристика атомної силової мікроскопії органосольвентної лляної наноцелюлози та її 3D-проекція з визначенням висоти зразка наведені відповідно на рис. 4.22,а і рис. 4.22,б.

На рис. 4.22,а показана мережа лляних целюлозних нановолокон, що утворює агрегати. Діаметр і довжина волокон наноцелюлози становлять менше 60 нм, оскільки зображення отримане з волокон наноцелюлози, розташованих не в один шар. Це пояснюється тим, що наноцелюлоза утворює щільну плівку за рахунок зв'язків між її молекулами на поверхні кремнієвої підкладки. Досліджено зміну співвідношення аморфної та кристалічної частин волокон льону під час його хімічної та фізичної обробки. Зміни індексу кристалічності отриманих зразків целюлози досліджували за допомогою рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.23).

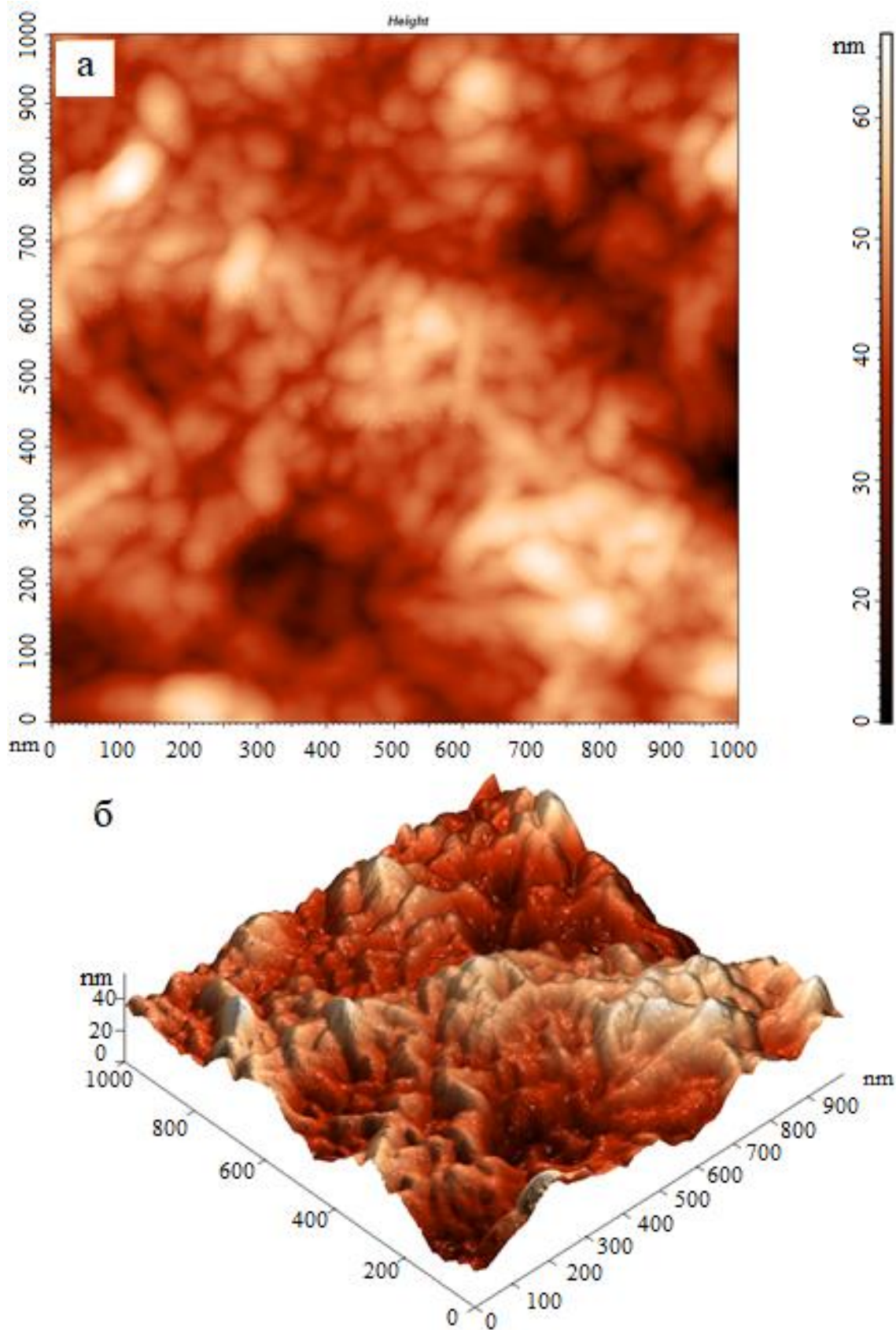
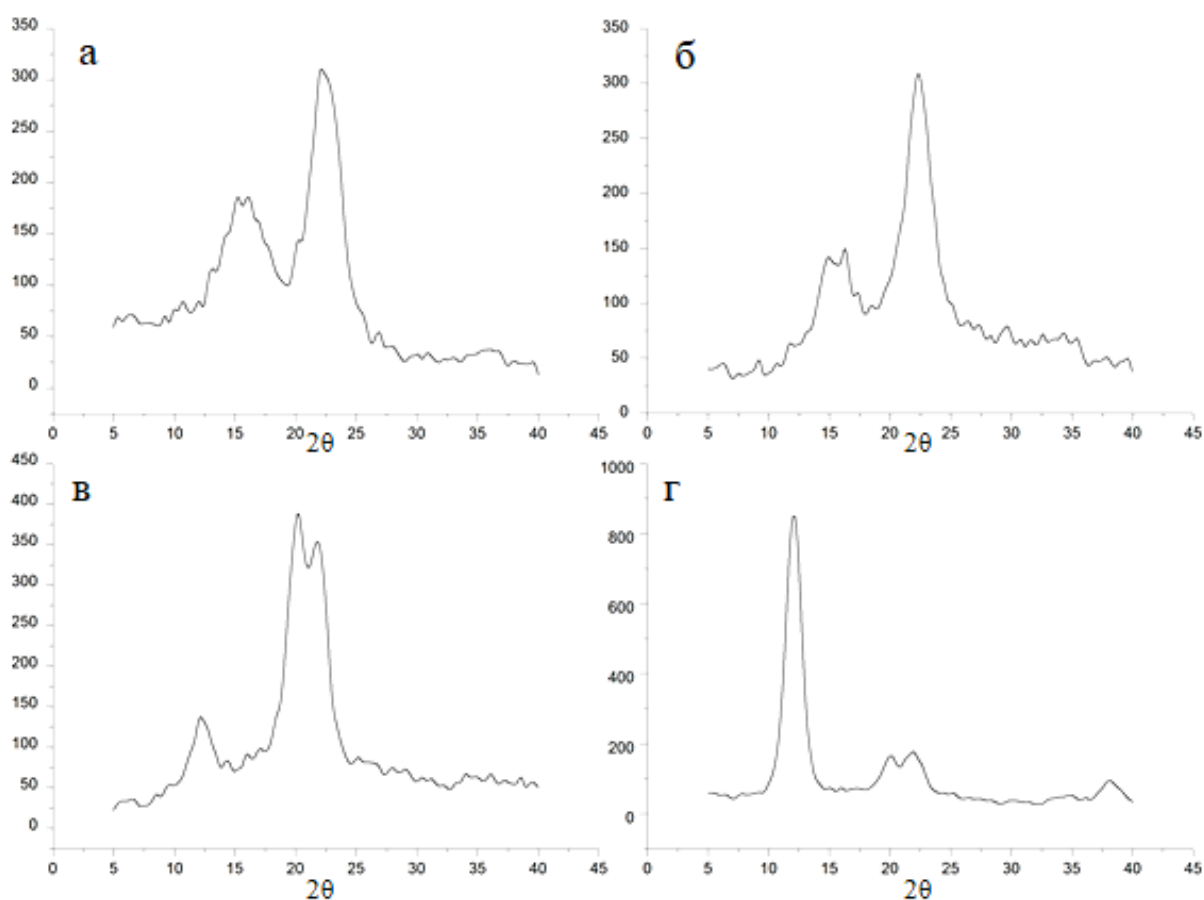


Рисунок 4.22 – АСМ знімки поверхні органосольвентної лляної наноцелюлози (а) та 3D проекція з позначенням висоти зразка (б)



а – волокна льону, б – целюлоза після органосольвентного варіння, в – целюлоза після лужної обробки, г – після гідролізу за умов 43 % сульфатної кислоти, 60 °С, 30 хв та 30 хв ультразвукової обробки

Рисунок 4.23 – Рентгеноструктурні спектри

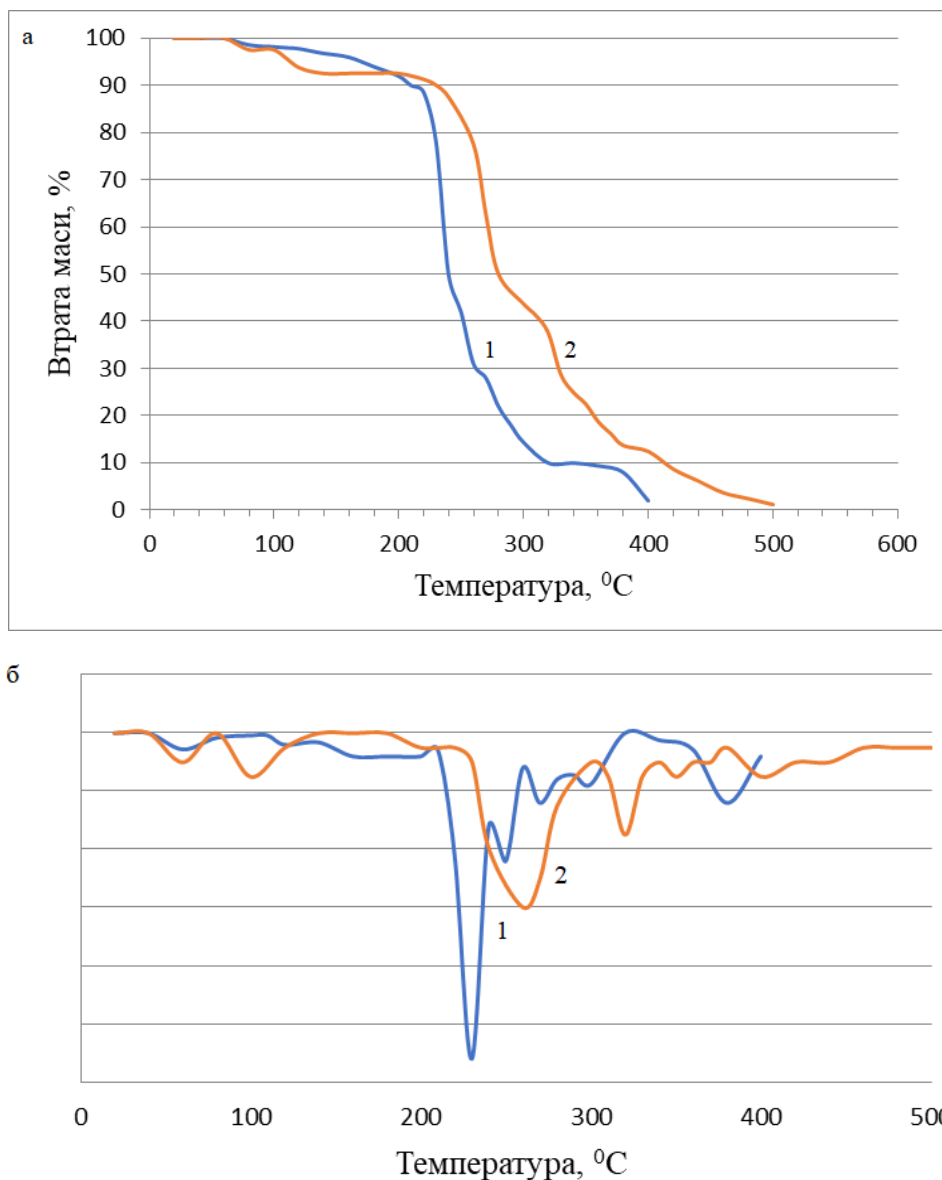
Як відомо, целюлоза має п'ять поліморфних надмолекулярних структурних модифікацій: Целюлоза I, II, III, IV і *Целюлоза X*. Целюлоза II утворюється із Целюлози I під час лужної обробки за концентрації лугу 15 – 25 %. Перетворення Целюлози I в Целюлозу II простежується на рентгенографічних дифрактограмах. Аналіз рентгенівських дифрактограм льняного волокна та целюлози із нього (рис. 4.23) дозволив розрахувати їх індекс кристалічності.

Індекс кристалічності льняного волокна становить 64,5 %, целюлози після органосольвентного варіння – 68 %, а подальша лужна обробка збільшує ступінь кристалічності целюлози до 74,6 %.

Як показано на рис. 4.23, форма спектрів (а) і (б) відповідають Целюлозі І, а лужна обробка змінює структуру Целюлози І на Целюлозу ІІ, що підтверджується зміщенням піку з області 15 -16 °2θ в область 12 °2θ, що вказує на високий вміст альфа-целюлози в органосольвентній целюлозі. Індекс кристалічності наноцелюлозних плівок становить 62 %. Зниження ступеня кристалічності пояснюється інтенсивною ультразвуковою обробкою, що призводить до руйнування кристалів наноцелюлози.

Для визначення термічної стійкості зразків проведено термогравіметричний аналіз органосольвентної льняної целюлози (рис. 4.24) після варіння та лужної обробки (1) та наноцелюлози після гідролізу 43% розчином сульфатної кислоти при ультразвуковій обробці впродовж 30 хвилин (2). На рисунку 4.24 видно, що втрата маси зразків, що досліджували, починається за температури 80 °С, що пов'язано з випаровуванням залишкової вологи з целюлози. Основні втрати маси льняної целюлози спостерігаються за температури 220 – 240 °С, продовжуються до 300 °С і закінчуються за 400 °С. Термічна деструкція наноцелюлозних плівок (крива 2) має інший характер. Втрата майже 50 % маси наноцелюлози відбувається за температури 280 °С, що на 40 °С вище, ніж у вихідної целюлози. Відбувається повільне послідовне руйнування зі збільшенням температури, яке закінчується за температури близько 500 °С. Це пов'язано з тим, що в процесі хімічної обробки та ультразвукової гомогенізації відбувається утворення щільної структури між частинками наноцелюлози [164].





1 – органосольвентної лляної целюлози після варіння і лужної обробки, 2 –  
 наноцелюлоза після гідролізу 43%-ю сульфатною кислотою та ультразвукової  
 обробки впродовж 30 хвилин

Рисунок 4.24 – Гравіметричні (а) та диференціалнотермічні (б) криві

Для одержання математичних моделей процесу одержання наноцелюлози з органосольвентної лляної целюлози проводили неповний план на кубі [138], робоча матриця планування якого наведена у табл. В.3 Додатку В.

Методом математичної обробки даних експерименту отримано наступні експериментально-статистичні моделі процесу одержання наноцелюлози з органосольвентної лляної целюлози.

Для міцності на розрив:

$$Y_1 = 0,93 + 0,083 X_1 + 0,157 X_2 + 0,1 X_3 - 0,014 X_4 + 0,016 X_1 X_2 + 0,02 X_1 X_3 + 0,041 X_1 X_4 + 0,46 X_2 X_3 - 0,05 X_2 X_4 + 0,071 X_3 X_4 - 0,103 X_1^2 - 0,330 X_2^2 + 0,072 X_3^2 + 0,424 X_4^2. \quad (4.6)$$

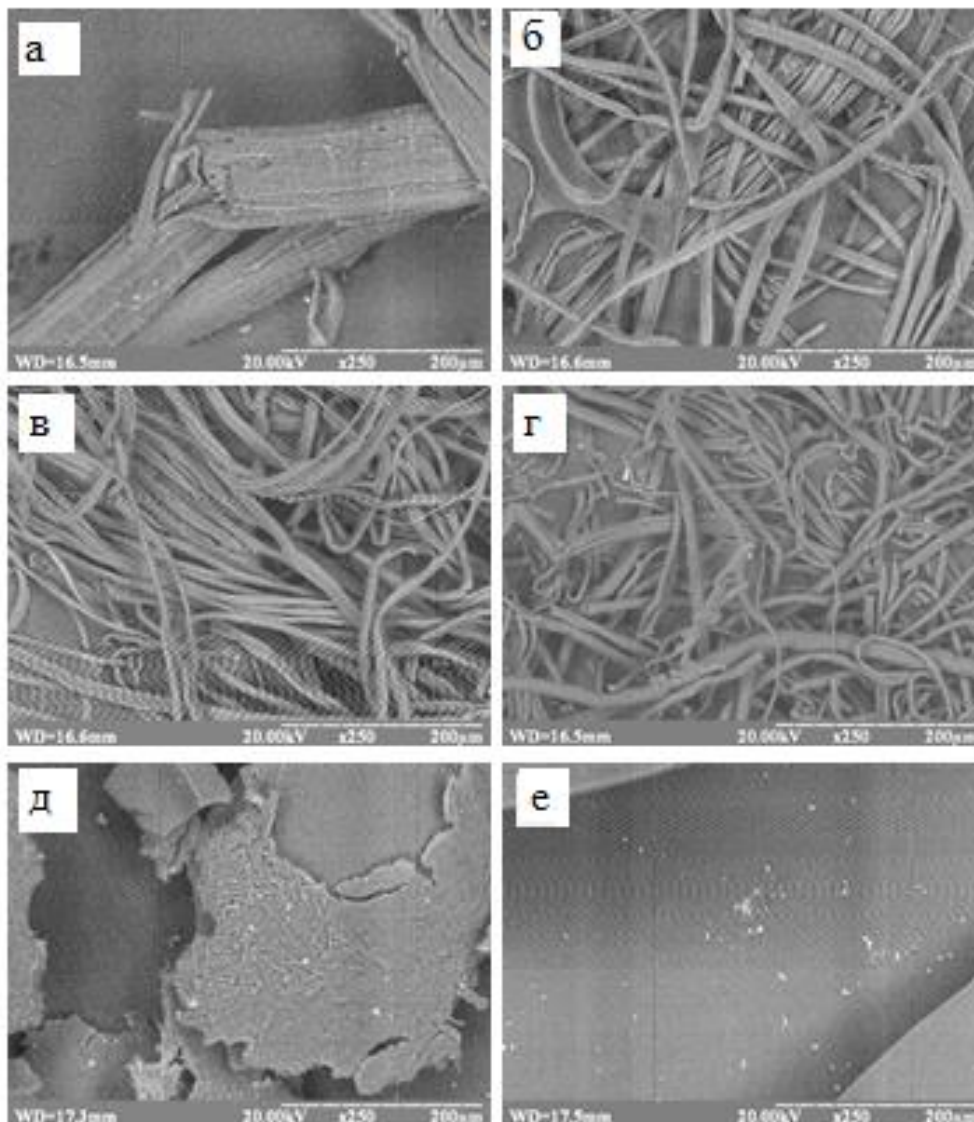
Для оптичної прозорості:

$$Y_2 = 43,39 + 1,415 X_1 + 12,748 X_2 + 5,0816 X_3 - 4,3627 X_4 + 0,861 X_1 X_2 + 1,236 X_1 X_3 + 0,361 X_1 X_4 + 3,236 X_2 X_3 - 1,388 X_2 X_4 + 3,486 X_3 X_4 + 6,107 X_1^2 - 4,143 X_2^2 - 5,392 X_3^2 + 10,107 X_4^2. \quad (4.7)$$

Оптимізація процесу одержання наноцелюлози з лляної целюлози за методом бажаності Харрінгтона показала, що оптимальними умовами є тримавалість гідролізу 75 хв, температура 48 °С, концентрація кислоти 43 %, тривалість ультразвукової обробки 30 хв. При цьому значення узагальненої функції бажаності Харрінгтона становить 0,5801, що відповідає показнику «задовільний» за шкалою бажаності.

#### **4.2.3 Одержання наноцелюлози із органосольвентної кенафової целюлози**

Для одержання наноцелюлози використовували органосольвентну целюлозу з кенафу, отриману за методикою, наведеною в пункті 2.2. Підтвердженням зменшення розмірів волокон кенафу до нанорозмірів в результаті термохімічної обробки є знімки електронічного аналізу (рис. 4.25). Як видно з рис. 4.2а, волокна кенафа складаються з декількох шарів фібрил, які мають щільну структуру і гладку поверхню. Делигнифікації волокон кенафа в кислому середовищі приводить до поділу їх на фібрили через руйнування внутрішніх зв'язків між молекулами лігніну і геміцелюлози, а перекис водню вибілює волокна целюлози (рис. 4.25 б). Лужна обробка 5% - ним NaOH практично не впливає на зміну довжини волокон (рис. 4.25 в), а лужна



а - волокна кенафу, б – органосольвентна целюлоза, в – органосольвентна целюлоза після лужної обробки 5% NaOH, г – органосольвентна целюлоза після лужної обробки 20% NaOH, д – наноцелюлозні плівки після кислотного гідролізу органосольвентної целюлози, е – після ультразвукової обробки

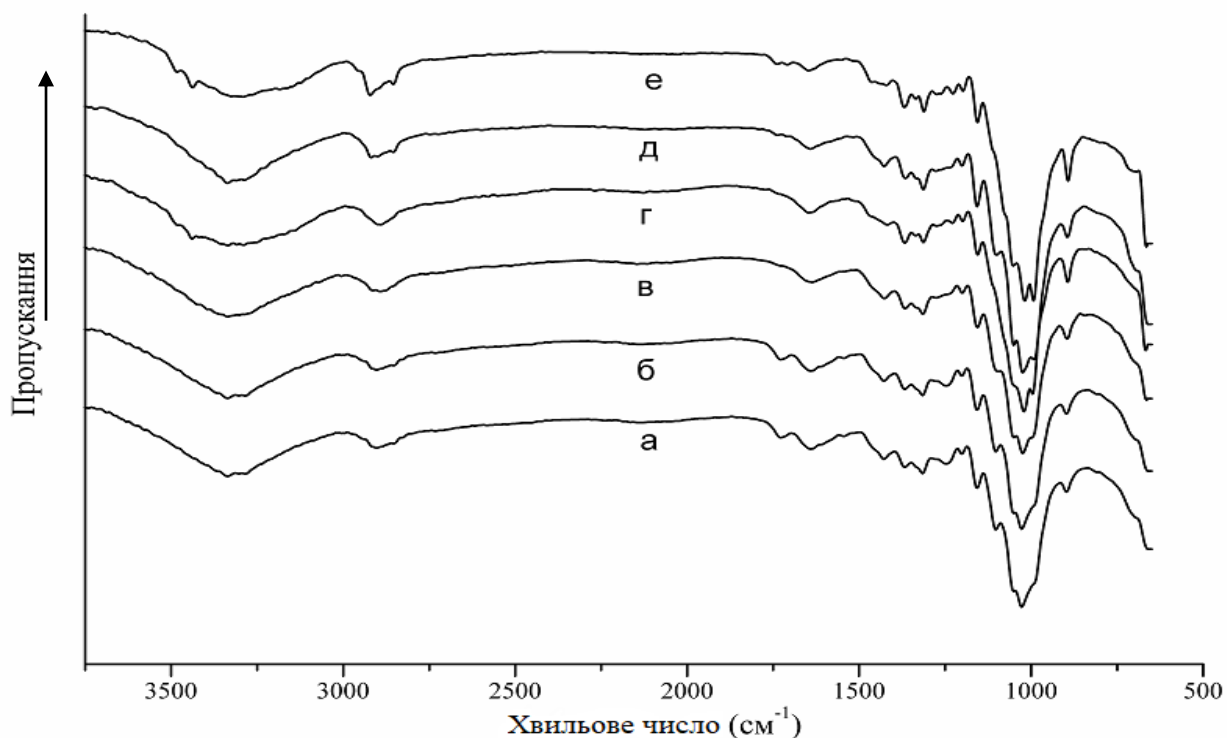
Рисунок 4.25 – СЕМ зображення

обробка 20% NaOH (рис. 4.25 г) призводить до значного зменшення довжини волокон і деструкції їх на більш дрібні частини за рахунок видалення залишків нецелюлозних компонентів з діаметром менше 20 мікрон. Електронні мікрофотографії наноцелюлози після кислотного гідролізу органосольвентних целюлози і ультразвукової обробки показують (рис. 4.25 д і 4.25 е) відсутність

чітких структурних одиниць, що свідчить про одержання нанорозмірних частинок органосольвентної целюлози.

В результаті проведеного процесу гідролізу органосольвентної целюлози встановлено, що дія розчину сульфатної кислоти концентрацією 64 % в температурному інтервалі 20-60 °C тривалістю 30-90 хв призводить практично до повного розчинення наноцеллюлози, а при дії кислоти концентрацією 50 % спостерігається низький вихід наноцеллюлози (близько 10 %), в той час, як у випадку використання 43 %-ного розчину  $\text{H}_2\text{SO}_4$  вихід наноцеллюлози становив 25-30 %.

Із спектрограм FT-IR зразків целюлози (рис. 4.26 а) видно, що смуга пропускання в області 3000-3300  $\text{cm}^{-1}$  відповідає валентним коливанням гідроксильних груп целюлози, які беруть участь в утворенні водневих зв'язків. Піки 2945  $\text{cm}^{-1}$  і 2853  $\text{cm}^{-1}$  характеризують відповідно асиметричні і симетричні валентні коливання метиленових груп целюлози. Смуги в області 1710 - 1750  $\text{cm}^{-1}$  пов'язані з коливаннями карбонільної групи і скелетними коливаннями ароматичного кільця лігніну. Відсутність цих піків в спектрах наноцеллюлози підтверджує висновок про те, що залишковий вміст геміцелюлози і лігніну видаляється в результаті органосольвентного варіння і лужної обробки. Піки в області спектру 1200-1400  $\text{cm}^{-1}$  пов'язані з деформаційними коливаннями зв'язків в групах  $\text{CH}_2$  і деформаціями груп  $\text{C}=\text{O}$  [10]. Пік, що спостерігається в спектрах всіх зразків при 1050  $\text{cm}^{-1}$ , обумовлений вібрацією коливань зв'язків  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  піранозного кільця целюлози. Зростання піків інтенсивності 1050  $\text{cm}^{-1}$ , 1400  $\text{cm}^{-1}$  і 3400  $\text{cm}^{-1}$  після органосольвентних варіння, лужної обробки і кислотного гідролізу свідчить про ефективність процесів видалення лігніну і нецелюлозних компонентів з рослинної сировини.



а - волокна кенафу, б – органосольвентна целюлоза, в – органосольвентна целюлоза після лужної обробки 5% NaOH, г – органосольвентна целюлоза після лужної обробки 20% NaOH, д – наноцелюлозні плівки після кислотного гідролізу органосольвентної целюлози, е – після ультразвукової обробки

Рисунок 4.26 – Фур'є ІЧ-спектрограми

Для підтвердження нанорозмірів отриманих зразків наноцеллюлози використовували трансмісійну електронну і атомну силову мікроскопії (рис. 4.27). Як видно з рис. 4.27 а, наноцеллюлоза утворює пористу мережу і багат шарову структуру з діаметром частинок наноцеллюлози від 10 до 28 нм і довжиною до декількох мікронів, що відповідає даним роботи [165] і результатам, отриманим методом атомної силової мікроскопії (рис. 4.27 б).

Діаметр окремих наночастинок не перевищує 28 нм, тому що частинки наноцеллюлози утворюють плівку на поверхні кремнієвої підкладки в кілька шарів.

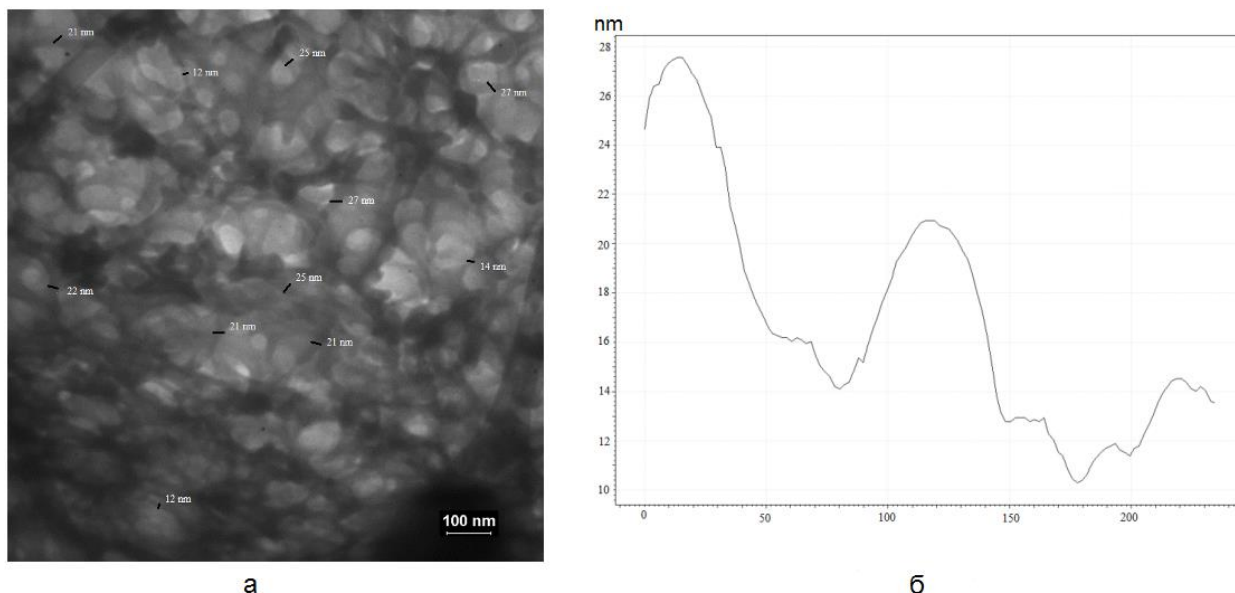
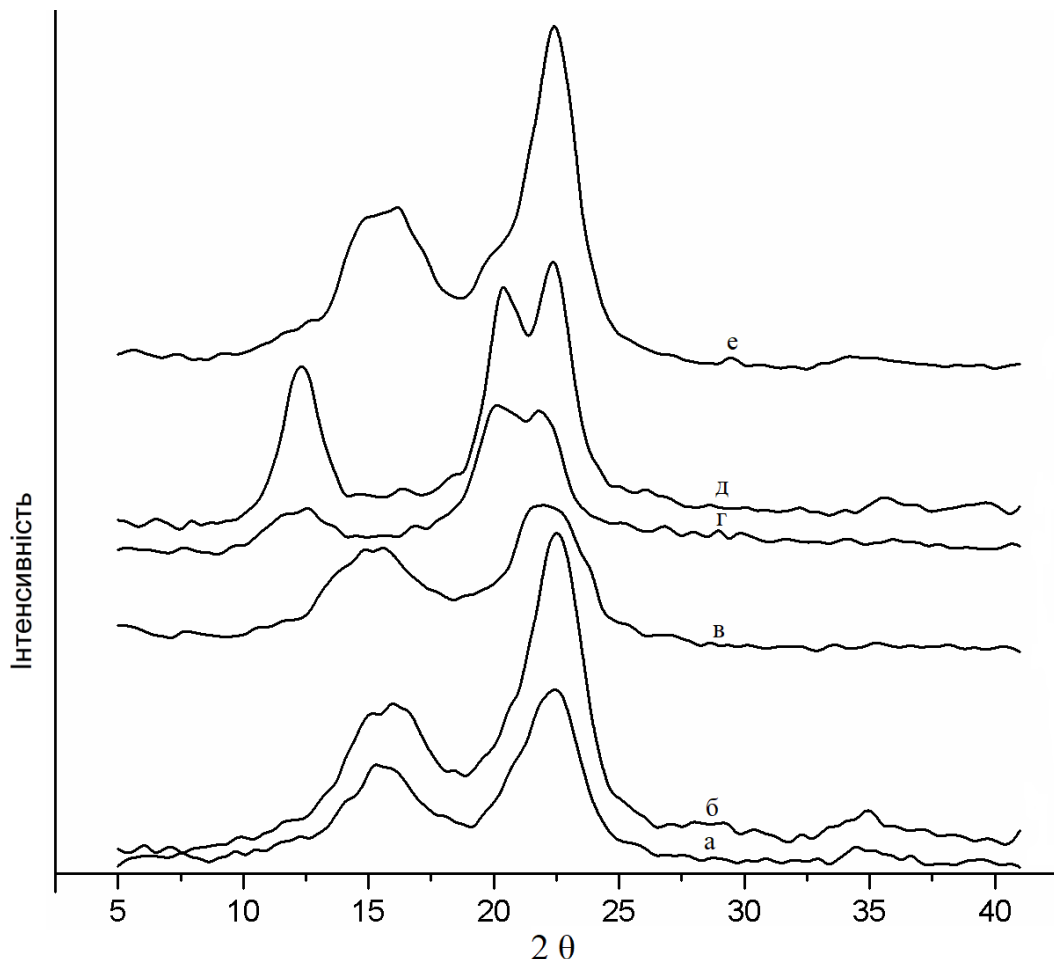


Рисунок 4.27 – Зображення трансмісійної електронної мікроскопії (а) та атомної силової мікроскопії (б) наноцелюлози із органосольвентної кенафової целюлози

Збільшення індексу кристалічності органосольвентної кенафової целюлози в процесі її термохімічної обробки було підтверджено результатами рентгеноструктурного аналізу (рис. 4.28). Як видно з рентгенограм досліджуваних зразків, волокна кенафа, органосольвентної кенафової целюлози і органосольвентної целюлози після лужної обробки 5 % NaOH відповідають структурі Целюлози І (рис. 4.28 а, б і в) і мають індекс кристалічності відповідно 65,2 %; 69,3 % і 61,7 %. Лужна обробки органосольвентної кенафової целюлози 20 %-вим розчином NaOH видаляє залишковий вміст лігніну і нецелюлозні компоненти та підвищує її індекс кристалічності до 76,6 %, а зміщення і розщеплення піку кристалічності при 20-21 °2θ і переміщення аморфного піку з області 14-16 °2θ до 12 °2θ вказує на перетворення Целюлози І в Целюлозу ІІ (рис. 4.28 г ). В результаті



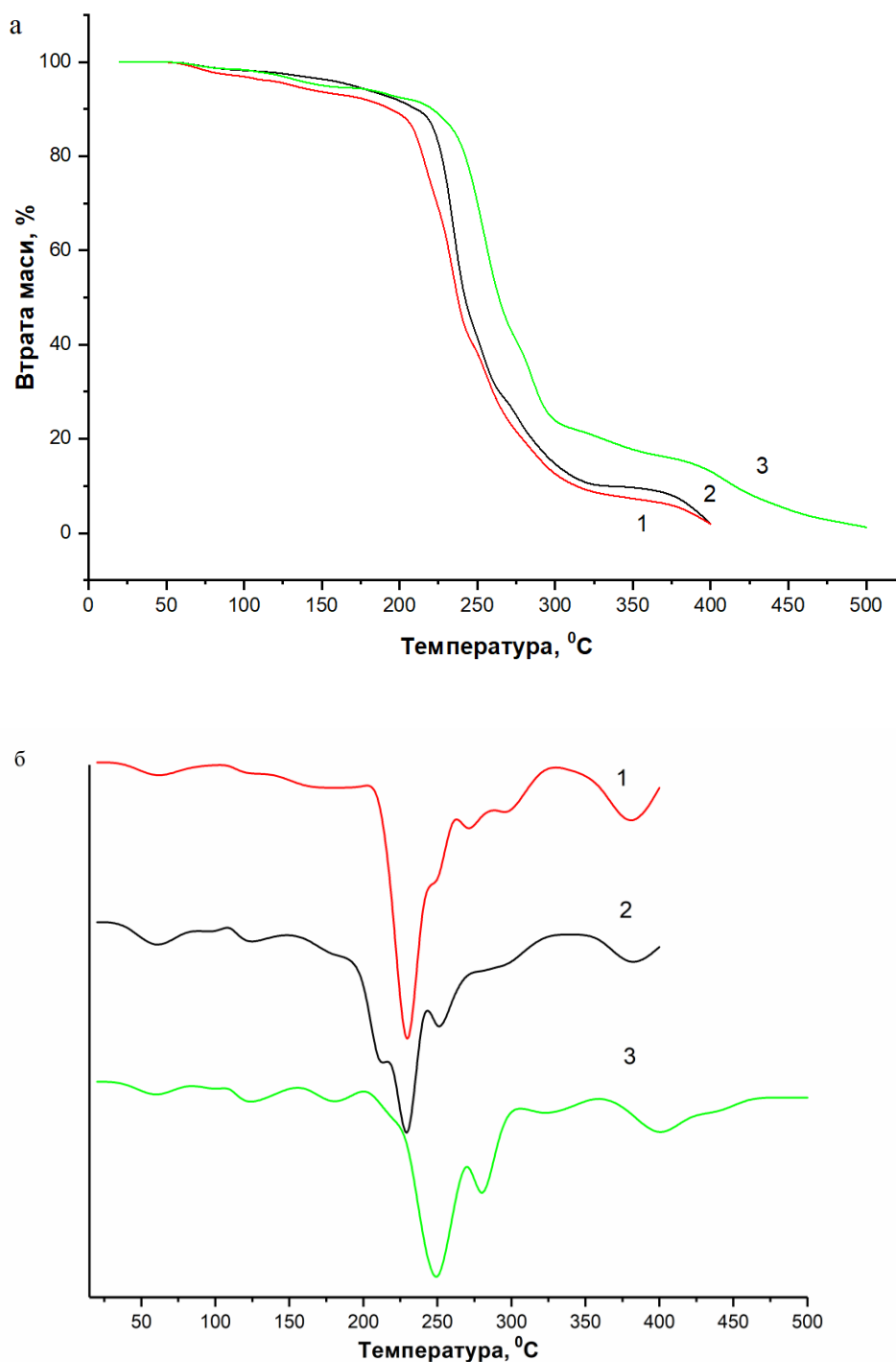
а - волокна кенафу, б – органосольвентна целюлоза, в – органосольвентна целюлоза після лужної обробки 5% NaOH, г – органосольвентна целюлоза після лужної обробки 20% NaOH, д – наноцелюлозні плівки після кислотного гідролізу органосольвентної целюлози, е – після ультразвукової обробки

Рисунок 4.28 – Рентгеноструктурні спектри

кислотного гідролізу органосольвентної целюлози після лужної обробки 20 % NaOH індекс кристалічності наноцеллюлози збільшується до 80,0 % (рис. 4.28 д), а після додаткової інтенсивної ультразвукової обробки індекс кристалічності наноцеллюлози знижується до 75,4 % за рахунок часткової деструкції її кристалічної частини (рис. 4.28 е) .

У роботі також досліджено термостабільність зразків органосольвентної кенафової целюлози, органосольвентної целюлози після лужної обробки 20 %

NaOH і плівок наноцелюлози після гідролізу 43 % сульфатною кислотою і ультразвукової обробки впродовж 60 хв. Аналіз термогравіметричних кривих (рис. 4.29) показав, що втрата маси досліджуваних зразків починаються за



1 – органосольвентна целюлоза з кенафу, 2 – після лужної обробки концентрацією 20 %, 3 – наноцелюлозні плівки

Рисунок 4.29 – Термогравіметричний (а) та диференціально термічний аналіз (б)



температури 80 °C, що пов'язано з випаровуванням залишкової вологи із зразків целюлози. Основна втрата маси органосольвентної кенафової целюлози спостерігається в інтервалі температур 215-240 °C, триває до 325 °C і закінчується за 425 °C.

Аналіз отриманих даних свідчить про те, що органосольвентна целюлоза після лужної обробки 20 %-м розчином NaOH є більш термічно стабільною, тому що температура втрати маси її на 10 °C вище органосольвентної кенафової целюлози. Термічне руйнування плівок наноцеллюлози має дещо інший характер. Максимальна втрата маси наноцеллюлози відбувається за температури 250 °C і закінчується за температури 500 °C. У той же час, майже 50 % маси плівок наноцеллюлози втрачається за температури 280 °C, що на 40 °C вище, ніж у органосольвентної кенафової целюлози. За підвищення температури відбувається повільне послідовне руйнування наноцеллюлози, яке закінчується за температури близько 500 °C. Метод TGA підтвердив, що НЦ в порівнянні з органосольвентною кенафовою целюлозою та органосольвентною целюлозою після лужної обробки має більш щільну структуру і меншу втрату маси в діапазоні температур 220-350 °C за рахунок розчинення аморфної частини в процесі гідролізу та ультразвукової гомогенізації суспензії наноцеллюлози. Отримані результати підтверджують дані більш високої термічної стабільності наноцеллюлози від інших недеревних рослин (пшеничної соломи і лляних волокон) в порівнянні з термічною стабільністю вихідної целюлози [2, 10, 165, 166].

Таким чином, розчин зниженої концентрації сульфатної кислоти 43% може бути рекомендований як основний технологічний параметр для одержання наноцеллюлози шляхом гідролізу органосольвентних целюлози з кенафу за температури 60 °C тривалістю 90 хвилин. Такі умови добре узгоджуються з даними статті [164] та економічно вигідніші порівняно з традиційними умовами гідролізу целюлози із сульфатною кислотою з концентрацією 60-65 % за температури 40-50 °C тривалістю 1-2 години [167]. Тому отримана наноцеллюлоза може бути використана для одержання

матеріалів для створення ефективних оптоелектронних пристроїв та як зміцнююча добавка у виробництві картонно-паперової або керамічної продукції.

Для одержання математичних моделей процесу одержання наноцелюлози з органосольвентної целюлози з кенафу проводили неповний план на кубі [139], робоча матриця планування якого наведена у табл. В.4 Додатку В.

Методом математичної обробки даних експерименту отримано наступні експериментально-статистичні моделі процесу одержання наноцелюлози з органосольвентної целюлози з кенафу.

Для міцності на розрив:

$$Y_1 = 1,175 + 0,1614 X_1 + 0,2547 X_2 + 0,019 X_3 + 0,0408 X_4 - 0,054 X_1 X_2 + 0,0157 X_1 X_3 - 0,0017 X_1 X_4 + 0,0044 X_2 X_3 - 0,0030 X_2 X_4 - 0,0205 X_3 X_4 - 0,0257 X_1^2 - 0,1130 X_2^2 + 0,0157 X_3^2 + 0,0157 X_4^2. \quad (4.8)$$

Для оптичної прозорості:

$$Y_2 = 57,86 + 10,84 X_1 + 16,9153 X_2 + 1,732 X_3 - 3,7098 X_4 + 1,5955 X_1 X_2 + 0,2205 X_1 X_3 - 0,2794 X_1 X_4 - 1,091 X_2 X_3 - 0,2830 X_2 X_4 - 1,04198 X_3 X_4 - 6,6567 X_1^2 - 6,4067 X_2^2 - 1,1567 X_3^2 + 0,8682 X_4^2. \quad (4.9)$$

Оптимізація процесу одержання наноцелюлози з целюлози з кенафу за метом бажаності Харрінгтона показала, що оптимальними умовами є тривалість гідролізу 90 хв, температура 60 °С, концентрація сульфатної кислоти 43 %, тривалість ультразвукової обробки 60 хв. При цьому значення узагальненої функції бажаності Харрінгтона становить 0,6395, що відповідає показнику «задовільний» за шкалою бажаності.

#### **4.2.4 Одержання наноцелюлози із органосольвентної міскантусової целюлози**

Органосольвентну целюлозу зі стебел міскантусу використовували для одержання наноцелюлози. В роботі досліджено вплив температури і тривалості гідролізу целюлози та вплив ультразвукової обробки на показники якості

отриманих наноцелюлозних плівок. У табл. 4.8 наведено показники якості наноцелюлозних плівок після гідролізу сульфатною кислотою концентрацією 43 % за температури 40 °C і 60 °C та наступною ультразвуковою обробкою.

Таблиця 4.5

**Показники якості наноцелюлози, отриманої із органосольвентної міскантусової целюлози розчином сульфатної кислоти 43 %**

Тривалість гідролізу, хв	Тривалість ультразвукової обробки, хв.	Показники якості отриманих плівок		
		Щільність, г/см <sup>3</sup>	Міцність на розрив, МПа	Прозорість,%
Температура гідролізу 40 °С				
30	30	0,91	27,7	20,9
	45	0,98	28,6	23,1
	60	1,04	35,7	29,0
60	30	1,11	35,5	27,0
	45	1,16	49,4	45,2
	60	1,18	54,5	50,2
90	30	1,23	61,8	30,4
	45	1,27	65,0	37,4
	60	1,29	74,4	46,7
Температура гідролізу 60 °С				
30	30	1,22	50	79,2
	45	1,26	48	79,7
	60	1,33	63	84,5
60	30	1,32	65	68,0
	45	1,37	78	66,9
	60	1,40	84	69,8
90	30	1,2	45	65
	45	1,29	49	70
	60	1,34	58	71

Як видно із наведених у табл. 4.5 даних, підвищення температури і тривалості гідролізу органосольвентної целюлози та подальшої обробки ультразвуком суспензії наноцелюлози сприяє утворенню наноцелюлозних плівок з вищими значеннями фізико-механичних показників.

Закономірне зростання значень показника міцності на розрив наноцелюлози з підвищенням тривалості гідролізу та ультразвукової обробки пояснюється тим, що зі збільшенням впливу ультразвуку збільшується упорядкованість нанофібрил у наноцелюлозній суспензії та отриманих із них зразках наноцелюлозних плівок.

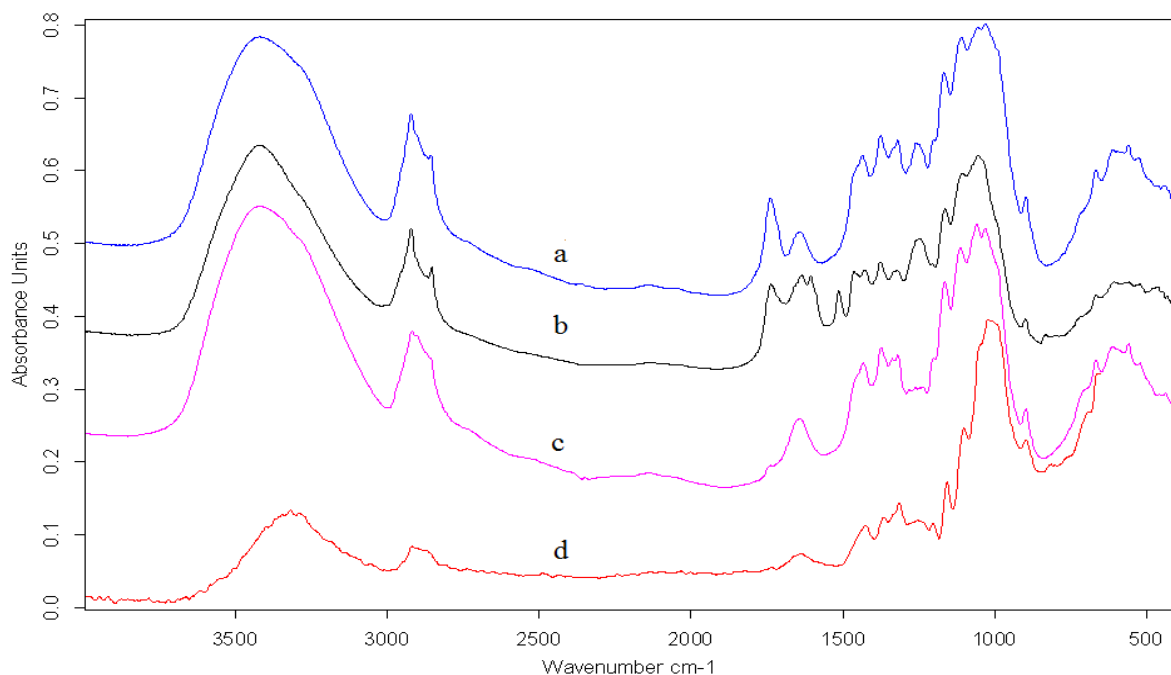
Встановлено, що показники якості наноцелюлозних плівок за однакової тривалості гідролізу та УЗ-обробки мають кращі значення за вищої температури. Зокрема, за температури 60 °С щільність зразків наноцелюлози підвищується на 18 – 27 %, міцність на розрив – на 54 – 76 %, а прозорість зростає на 40 – 190 %

Винятком є досліджені показники для плівок, отриманих за умов гідролізу 43 %, 60 °С, 90 хв, оскільки «жорсткі» умови гідролізу стріють інтенсивному розчиненню молекул целюлози, розриву водневих зв'язків та зниження показників щільності, міцності та прозорості.

Крім того, щільність наноцелюлозних плівок зростає із збільшенням тривалості гідролізу та ультразвукової обробки суспензій наноцелюлози. Це відбувається за рахунок зменшення розмірів целюлозних фібрил та утворення нових міцних водневих зв'язків між ними.

Екстрагування нецелюлозних компонентів з органосольвентної целюлози міскантуса в процесі його термохімічної обробки підтверджено методами інфрачервоної спектроскопії. На рис. 4.30 наведено ІЧ-спектри стебел міскантуса, органосольвентної целюлози із міскантуса до і після лужної обробки та наноцелюлози після гідролізу.

Для всіх спектрів характерна широка смуга пропускання з піком в області 3330  $\text{cm}^{-1}$ , що відповідає валентним коливанням гідроксильних груп внутрішньомолекулярних і міжмолекулярних водневих зв'язків. Спектри стебел міскантуса, органосольвентної целюлози із міскантуса до і після лужної



а - стебла міскантуса, органосольвентної целюлози з міскантуса до (b) і після лужної обробки (c); наноцелюлозної плівки (d)

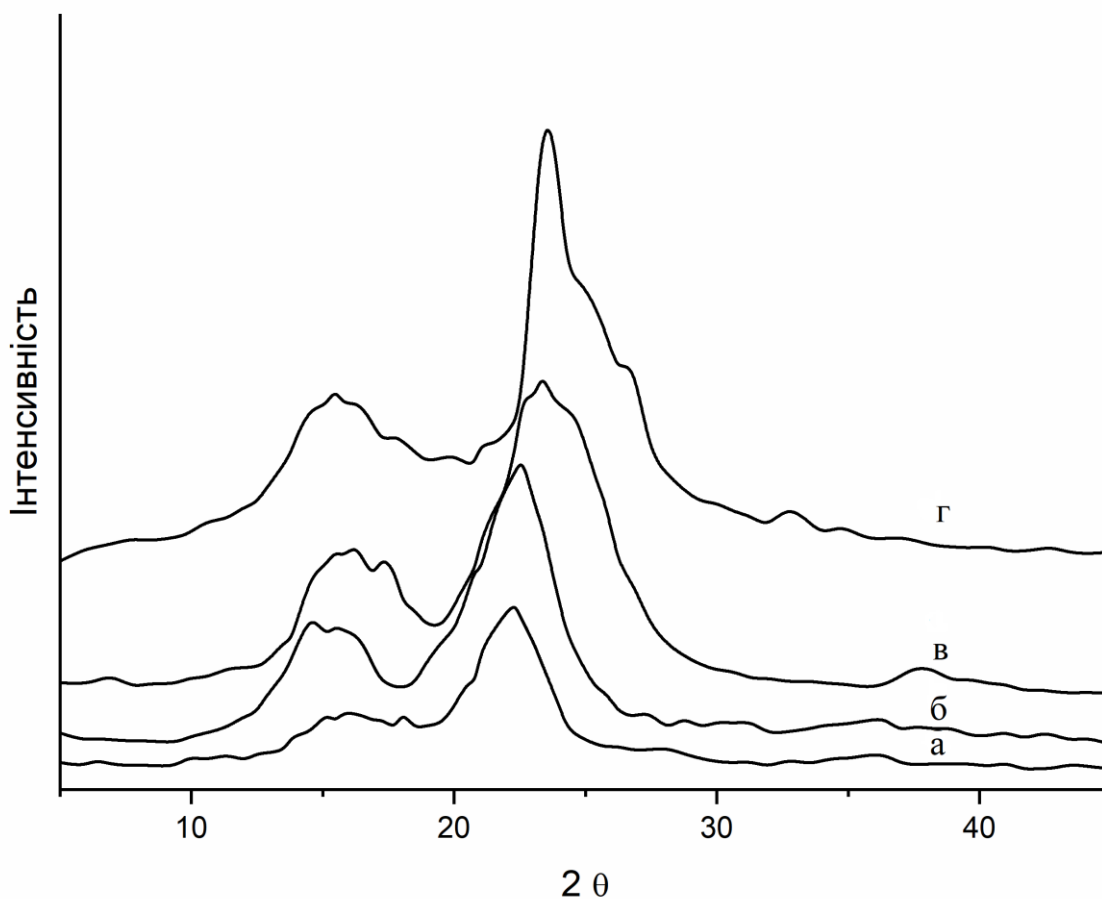
Рисунок 4.30 – ІЧ-Фур'є спектри поглинання досліджених зразків

обробки мають характерні високочастотні піки, що свідчать про формування міжмолекулярних зв'язків. Пік наноцелюлози в цій області характеризується низькою інтенсивністю, що свідчить про формування міцних міжмолекулярних зв'язків між гідроксильними групами макромолекул наноцелюлози. Піки в області  $3000\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$  відповідають асиметричним і симетричним коливанням розтягування метиленових груп целюлози. Піки при  $1510\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$  обумовлені коливаннями карбонільної групи і скелетними коливаннями ароматичного кільця лігніну.

Зникнення цих піків у спектрах наноцелюлози підтвердило, що залишковий вміст геміцелюлози і лігніну видаляється після органосольвентного варіння і лужної обробки. Піки в області  $1370$  і  $1430\text{ cm}^{-1}$  обумовлені деформаційними коливаннями  $\text{CH}_2$ -груп, пік в області  $1160\text{ cm}^{-1}$  зумовлений асиметричними коливаннями зв'язків  $\text{C-O}$ , а смуга в області  $1060\text{ cm}^{-1}$  відповідає коливанням  $\text{C-O-C}$  з зв'язку глюкопіранозного кільця целюлози

[167]. Збільшення інтенсивності піків в області 1050, 1400 і 3400  $\text{cm}^{-1}$  свідчить про ефективність видалення лігніну і неклітинних компонентів із стебел міскантусу в досліджуваній послідовності термохімічних обробок.

Зміна співвідношення аморфної і кристалічної частин органосольвентної целюлози із стебел міскантусу в процесі його термохімічної та фізичної обробки досліджували рентгеноструктурним методом. Проведено аналіз рентгенівських дифракційних спектрів стебел міскантусу (рис. 4.31 а), органосольвентної целюлози з міскантусу (рис. 4.31 б), органосольвентної целюлози з міскантусу після лужної обробки (рис. 4.31 с) і наноцелюлози після гідролізу і ультразвуку (рис. 4.31 д).



а – стебла міскантусу, б – органосольвентна целюлоза в – органосольвентна целюлоза із міскантусу після лужної обробки г – наноцелюлоза після гідролізу і ультразвуку

Рисунок 4.31 – Рентгеноструктурні спектри

Розраховані за формулою (2. 3) індекси кристалічності різних зразків целюлози із міскантусу мали такі значення: для стебел міскантуса 65,8%, органосольвентної целюлози – 72,3 %, органосольвентної целюлози із міскантуса після лужної обробки – 71,9 % і наноцелюлози після гідролізу та ультразвуку – 76,7 %. Таким чином, результати рентгеноструктурного аналізу свідчать про підвищення індексу кристалічності зразків у процесі їх термохімічної і фізичної обробки за рахунок видалення аморфної частини целюлози. Така залежність спостерігається для целюлози і наноцелюлози, отриманих з інших представників недревної рослинної сировини [164, 166, 168, 1, 3].

Топографічна характеристика органосольвентної наноцелюлози із міскантуса та її 3D проекції з визначенням висоти зразка отримано скануючим атомно-силовим методом і наведено на рис. 4.32.

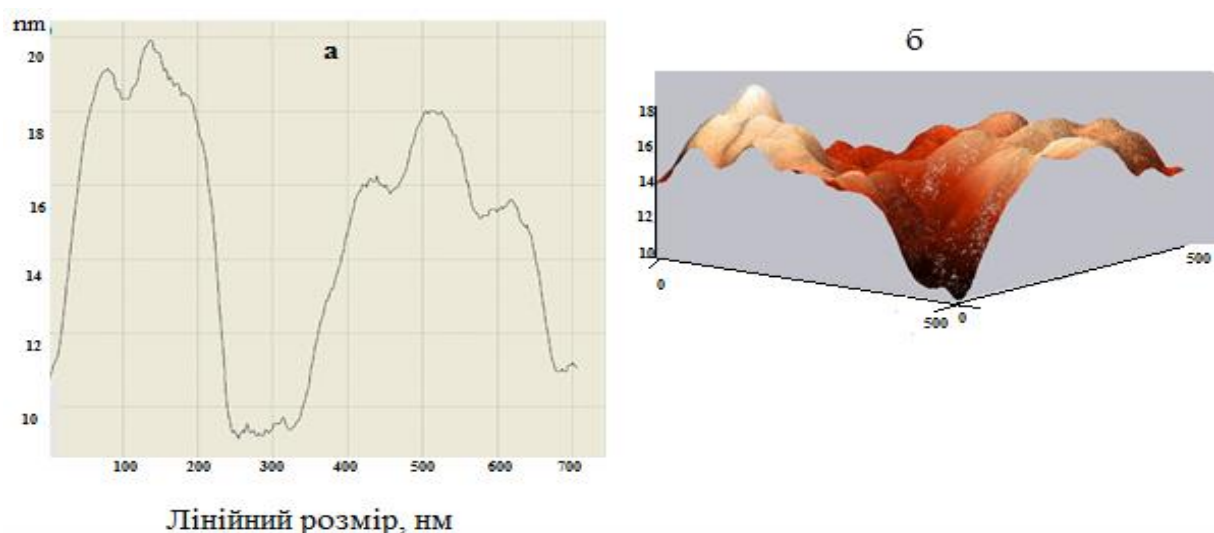
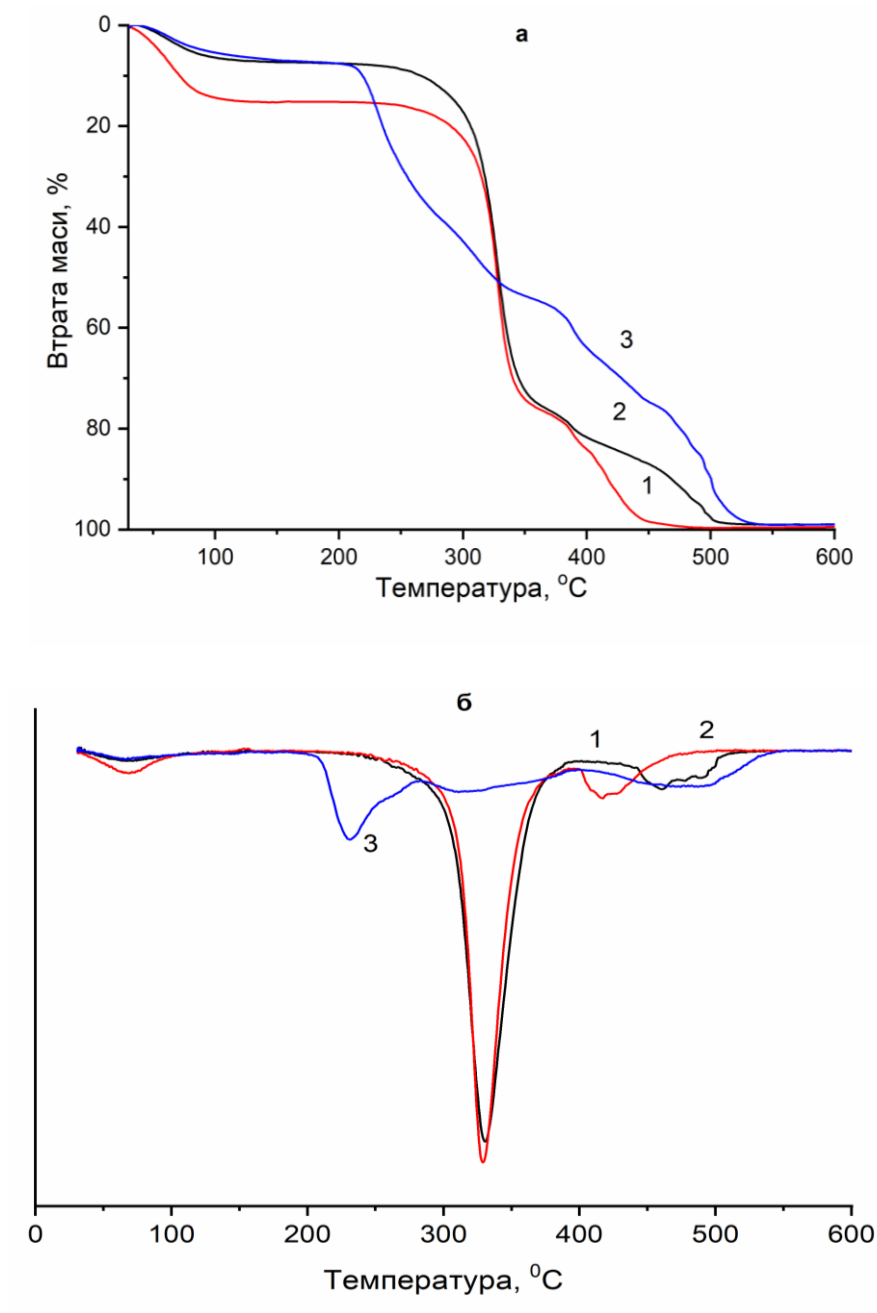


Рисунок 4.32 –АСМ-зображення поверхні наноцелюлози із міскантуса (а) та її 3D-проекція з визначенням висоти зразка в напівконтактному режимі (б)

На рис. 4.32 а показано поперечний переріз частинок наноцелюлози із міскантуса. Діаметр окремих наночастинок знаходиться в діапазоні від 10 до 20 нм і, можливо, значно менше, тому що зображення виходить з волокон наноцелюлози, розташованих не в одному шарі. Тому можна зробити

припущення, що наноцелюлоза утворює плівку на поверхні кремнієвої підкладки за рахунок зв'язків між молекулами.

Методом термогравіметричного аналізу (рис. 4.33) досліджено зміну



1 – органосольвентна целюлоза із міскантусу; 2 – органосольвентна целюлоза із міскантусу після лужної обробки і 3 – наноцелюлозна плівка

Рисунок 4.33 – Гравіметричні (а) і диференціальні (б) криві термічного аналізу



термостабільності зразків органосольвентної целюлози із міскантусу, органосольвентної целюлози із міскантусу після лужної обробки та наноцелюлозних плівок.

Як показано на рис. 4.33, термогравіметричні криві досліджуваних зразків мають свої особливості. Так, в діапазоні температур від 50 до 90 °C максимальна втрата маси (до 12 %) спостерігається для органосольвентної наноцелюлози із міскантусу, що пов'язано з випаровуванням залишкової вологи з його волокон. Під час нагрівання наноцелюлозних плівок до 240 °C, а зразків органосольвентної наноцелюлози із міскантусу та органосольвентної наноцелюлози із міскантусу після лужної обробки до 260 °C спостерігається незначна (до 3 %) втрата маси. В процесі подальшого нагріву зразків органосольвентної наноцелюлози із міскантусу і органосольвентної наноцелюлози із міскантусу після лужної обробки до 340 °C втрачається до 70% їх маси. Зразки мають кінцеву температуру деградації близько 440 °C для органосольвентної целюлози із міскантусу і 500 °C для органосольвентної целюлози із міскантусу після лужної обробки. Для наноцелюлозних плівок спостерігається плавна втрата маси в інтервалі температур 240-500 °C, а остаточне розкладання спостерігається за температури 540 °C, що пояснюється утворенням щільної структури між молекулами целюлози під дією на них термохімічної обробки та ультразвукової гомогенізації. Поведінка целюлози після гідролізу сульфатною кислотою відрізняється від поведінки вихідної органосольвентної міскантусової целюлози і характеризується більш високою температурою розкладання, що обумовлена утворенням більш щільної кристалічної структури наноцелюлози [162]. Отримані дані також підтверджують попередні висновки про те, що сульфатні групи, введені в целюлозу в процесі гідролізу, можуть працювати як антипірен [163].

З метою одержання математичних залежностей вихідних показників якості наноцелюлозних прозорих плівок із целюлози з міскантусу від основних технологічних параметрів процесу одержання наноцелюлози проведено серію досліджень відповідно неповного плану на кубі [139], матриця якого та

результати наведено у табл. В.5 Додатку В. Досліджено вплив трьох факторів:  $X_1$  – тривалість гідролізу, хв;  $X_2$  – температура гідролізу, °С,  $X_3$  – тривалість ультразвукової обробки, хв. Як змінні стану обрано:  $Y_1$  — щільність наноцелюлозних плівок, г/см<sup>3</sup>;  $Y_2$  — міцність на розрив, МПа;  $Y_3$  — оптична прозорість наноцелюлозних плівок за довжини хвилі 634 нм, %.

Методом математичної обробки даних отримано наступні рівняння регресії. Для показника щільності ( $Y_1$ ) рівняння має вигляд:

$$Y_1 = 1,2629 + 0,0667 X_1 + 0,081 X_2 + 0,052 X_3 - 0,072 X_1 X_2 - 0,0046 X_1 X_3 + 0,0078 X_2 X_3 - 0,04990 X_1^2 - 0,0074 X_2^2 - 0,0099 X_3^2 \quad (4.10)$$

Для міцності на розрив ( $Y_2$ ) рівняння регресії має вигляд:

$$Y_2 = 53,08 + 7,515 X_1 + 3,105 X_2 + 6,755 X_3 - 9,7148 X_1 X_2 + 1,2101 X_1 X_3 + 1,31 X_2 X_3 - 12,4287 X_1^2 + 5,3212 X_2^2 - 7,2462 X_3^2 \quad (4.11)$$

Для показника прозорості ( $Y_3$ ) рівняння має вигляд:

$$Y_3 = 52,7851 + 6,2475 X_1 + 16,6075 X_2 + 5,4575 X_3 - 1,8518 X_1 X_2 + 1,1231 X_1 X_3 - 1,6268 X_2 X_3 - 1,8129 X_1^2 - 2,4629 X_2^2 - 0,1879 X_3^2. \quad (4.12)$$

Оптимізація процесу одержання наноцелюлози з целюлози з міскантусу за метом бажаності Харрінгтона, показала, що оптимальними умовами є тривалість гідролізу 76 хв, температура 60 °С, тривалість ультразвукової обробки 60 хв. При цьому значення узагальненої функції бажаності Харрінгтона становить 0,75, що відповідає показнику «добре» за шкалою бажаності [138].

Таким чином, процес гідролізу целюлози дозволяє видалити аморфну частину целюлози та одержати наноцелюлозні частинки з високими фізико-механічними показниками.

Експериментально встановлено та математичною обробкою підтверджено доцільність проведення гідролізу целюлози сульфатною кислотою з концентрацією 43 %. В таблиці 4.9 наведено порівняння показників якості отриманої наноцелюлози з різних представників недеревної рослинної сировини.

**Порівняння показників якості отриманої наноцелюлози за умов гідролізу 43% сульфатною кислотою з різних представників недеревної рослинної сировини**

Вихідна сировина	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Діаметр частинок, нм	Міцність на розрив, МПа	Прозорість, %	Індекс кристалічності, %
Пшенична солома	1,30	10 – 30	42,3	70	72,5
Волокна льону	1,37	20 – 60	70	60	62,0
Волокна кенафу	1,39	10 – 28	66	72	80,0
Стебла міскантусу	1,32	10 – 18	62	74	76,7

Аналіз показників якості наноцелюлози із різних представників недеревної рослинної сировини показав, що отримані зразки наноцелюлози мають щільність в межах 1,30 – 1,39 г/см<sup>3</sup>, діаметр частинок від 10 до 60 нм, міцність на розрив від 42,3 до 70 МПа, прозорість в межах 60-74%, індекс кристалічності від 62 до 80 %. Таким чином, отримана із НДРС наноцелюлоза може розглядатися як зміцнююча добавка у виробництві продукції різних галузей промисловості, зокрема целюлозно-паперової, цементної, електронної, тощо.

#### **Висновки до розділу 4**

1. Досліджено вплив основних технологічних параметрів процесі гідролізу сульфатної хвойної вибіленої целюлози на показники якості наноцелюлози. Рекомендовано такі значення проведення гідролізу целюлози: концентрація сульфатної кислоти 43%, температура 58 °С, тривалість 60 хв, ультразвукова обробка – впродовж 60 хв.

2. Доведено, що механохімічним способом обробки сульфатної хвойної вибіленої целюлози в процесі механічного розмелювання, проведення кислотного гідролізу та обробки наноцелюлози ультразвуком можливо одержати наноцелюлозні плівки, які характеризуються прозорістю до 78% у видимому спектральному діапазоні, високими значеннями модуля Юнга до 8,8 ГПа і межі міцності на розрив до 88 МПа.

3. Показана можливість одержання наноцелюлози з органосольвентної целюлози із різних представників рослинної сировини: стебел соломи і міскантусу, волокон льону і кенафу. Визначено вплив основних технологічних параметрів процесу гідролізу органосольвентних целюлоз із різних представників НДРС на показники наноцелюлози. Встановлено залежності показників якості наноцелюлози (щільності, товщини, прозорості, фізико-механічних показників) від основних технологічних параметрів: температури, тривалості гідролізу та обробки ультразвуком, концентрації сульфатної кислоти.

4. Методом трансмісійної електронної мікроскопії та атомно-силової мікроскопії встановлено, що діаметр частинок наноцелюлози з органосольвентної целюлози знаходиться в межах від 10 до 60 нм. Рентгеноструктурний аналіз показав, що за запропонованою схемою виробництва наноцелюлози можливо одержати продукт з високим індексом кристалічності до 80 %. Щільність наноцелюлозних плівок досягає  $1,4 \text{ г/см}^3$ , а прозорість – 74 %, міцність на розрив наноплівок – 120 МПа.

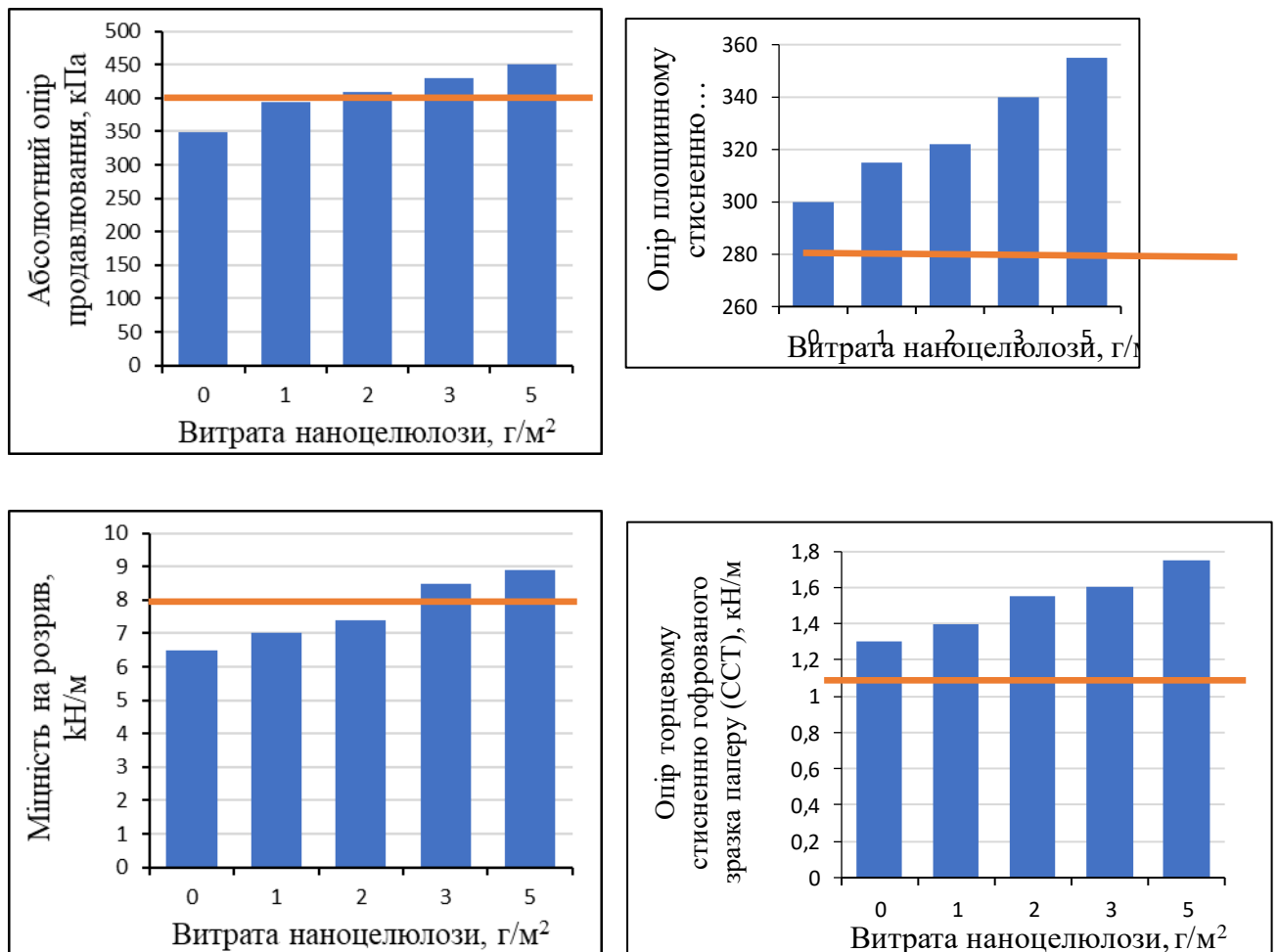
5. Проведено математичну обробку отриманих експериментальних результатів та оптимізацію значень технологічних параметрів процесу гідролізу целюлози. Вирішено задачу багатокритеріальної оптимізації із застосуванням функції бажаності Харрінгтона в детермінованих умовах дослідження, згідно з якими визначено оптимальні значення технологічних умов процесу одержання наноцелюлози з органосольвентної целюлози із недеревної рослинної сировини та з сульфатної хвойної вибіленої целюлози. Встановлено, що оптимальною концентрацією сульфатної кислоти для гідролізу є 43 %.

## **5 РОЗРОБКА ТЕХНОЛОГІЙ ОДЕРЖАННЯ КОМПОЗИЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ НАНОЦЕЛЮЛОЗИ ІЗ НЕДЕРЕВНОЇ РОСЛИННОЇ СИРОВИНИ**

### **5.1 Використання наноцелюлози для покращення показників якості паперу і картону**

Одним із напрямів застосування наноцелюлози є використання її як зміцнююча добавка до композиції паперу і картону [169]. Тому в роботі проведено дослідження із застосування наноцелюлози із НДРС в різних видах паперу і картону. На рис. 5.1 показано вплив витрати наноцелюлози на поверхню паперових відливочок на основні фізико-механічні показники паперу для гофрування (флутінгу).

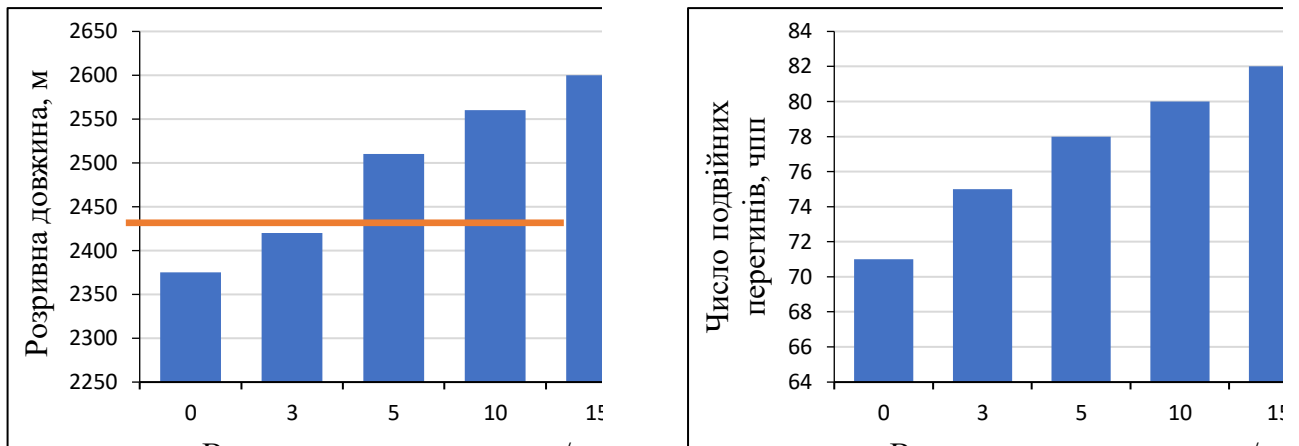
Як показано на рис. 5.1, використання наноцелюлози з кенафу для поверхневої обробки покращує якісні показники паперу. Так нанесення наноцелюлози з витратою 5 г/м<sup>2</sup> підвищує показник опіру площинному стисканню гофрованого зразка паперу на 34%, що на 15% більше, ніж вимоги стандарту. У разі застосування 3 г наноцелюлози на квадратний метр досліджувані фізико-механічні властивості паперу відповідають вимогам стандарту [170]. Підвищення фізико-механічних показників паперу для гофрування пояснюється тим, що частинки наноцелюлози заповнюють пори між волокнами в поверхневому шарі гофрованого паперу та виконують роль зв'язуючого агента, збільшуючи тим самим кількість зв'язків між волокнами через складну мережу, збільшуючи міцність водневої зв'язку. Автори статті [171] також відзначають поліпшення міцності та бар'єрних властивостей паперу з використанням наноцелюлози за рахунок утворення додаткових водневих зв'язків.



а – абсолютний опір продавлюванню; б – опір площинному стисканню гофрованого зразка паперу; в - питомий опір розриву; г - опір торцевому стисненню гофрованого зразка паперу; \* – вимоги стандарту

Рисунок 5.1 – Залежність фізико-механічних показників паперу для гофрування від витрат наноцелюлози:

На рис. 5.2 показано вплив додавання в масу наноцелюлози, виготовленої лляної органосольвентної целюлози, на фізико-механічні показники офсетного паперу масою 70 г/м<sup>2</sup>. Як видно із наведених даних, додавання 5 кг наноцелюлози на тонну офсетного паперу задовольняє вимогам стандарту [172] за показником розривної довжини та значно перевищує вимогу стандарту за показником опору зламові - кількості подвійних перегинів – і становить 78 подвійних перегинів проти 30 за вимогами ГОСТу [172].



а - розривна довжина; б – кількість подвійних перегинів;

\* – вимоги стандарту

Рисунок 5.2 – Залежність фізико-механічних показників офсетного паперу від витрат наноцелюлози/

Ця залежність пояснюється утворенням додаткових водневих зв'язків між волокнами офсетного паперу та наноцелюлозою, які посилюють властивості папероутворення. Використання наноцелюлози робить офсетний папір більш міцним за рахунок частинок наноцелюлози, які виконують роль зв'язуючої речовини в структурі паперу, заповнюють порожній простір між ними, тим самим збільшуючи кількість зв'язків між волокнами і, як результат, підсилюють водневий зв'язок під час впорядкованості і сушіння відливок [173, 174].

Використання наноцелюлози на поверхню картону тарного макулатурного також покращує показники абсолютного опору продавлюванню та руйнівне зусилля при стисненні кільця в поперечному напрямку (рис. 5.3).

Зростання значень показників якості картону тарного пов'язано з утворенням додаткових водневих зв'язків між волокнами тестлайнера та наноцелюлози під час її поверхневого нанесення, утворенням плівки на поверхні картону та часткового просоченням наночастинок у внутрішні шари картону. Ці висновки підтверджуються зображеннями СЕМ картону тарного макулатурного із застосуванням наноцелюлози та без неї (рис. 5.4)

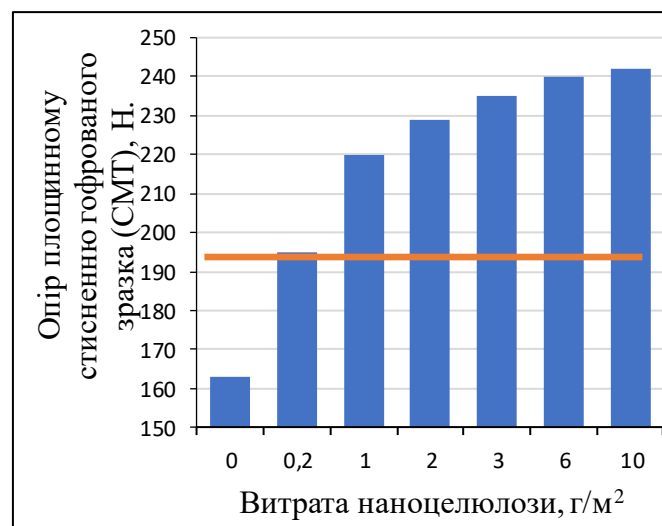
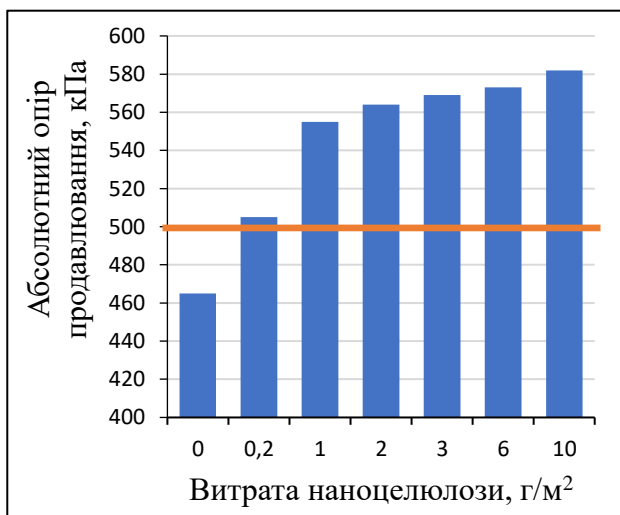
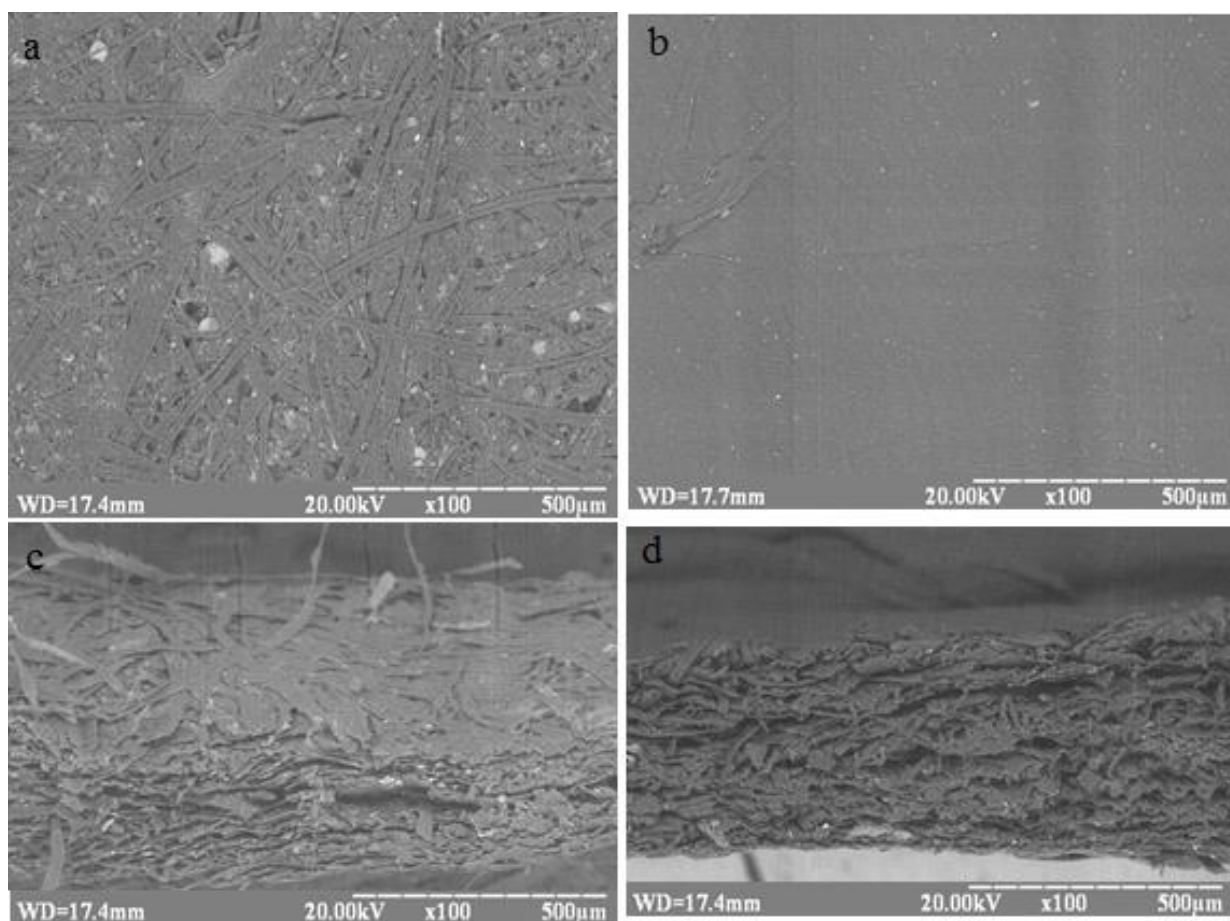


Рисунок 5.3 – Залежності фізико-механічних показників картону тарного макулатурного від витрат наноцелюлози із солом'яної органосольвентної целюлози



*a - без покриття; b - з покриттям з наноцелюлози; c і b вигляд поперечного перерізу a і b відповідно*

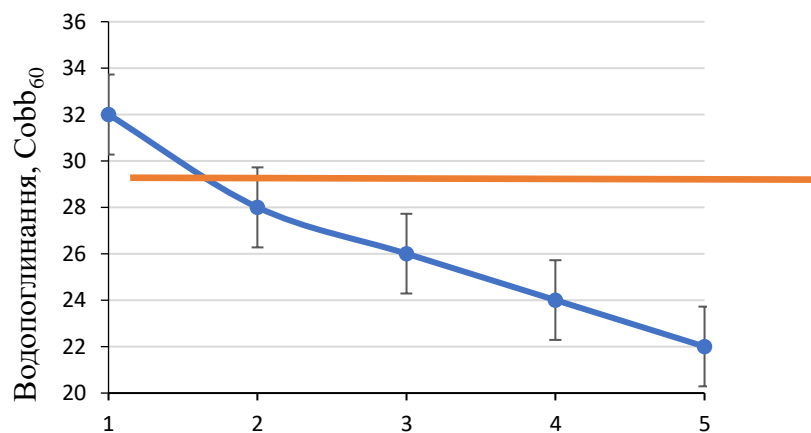
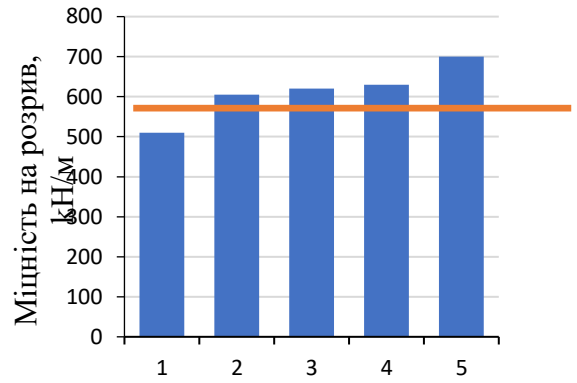
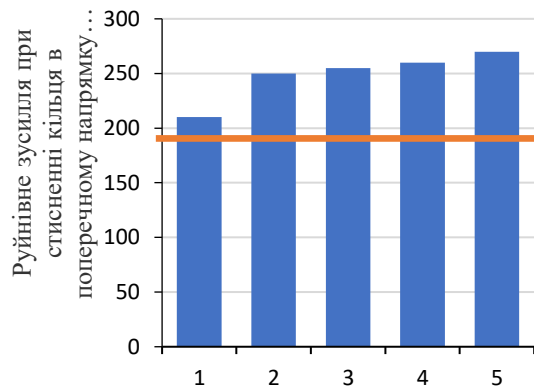
Рисунок 5.4 – СЕМ зображення картону тарного макулатурного



Рис. 5.4,а показує, що поверхня картону без нанесення nanoцелюлози має пористу структуру, макулатурні волокна довгі і чітко виражені. Поверхнєве покриття суспензією nanoцелюлози (рис. 5.4,б) сприяє зменшенню пористості поверхні картону. При цьому поверхня стає більш рівною і гладкою. Відбувається зменшення кількості пор між шарами та збільшення щільності картону. Як видно з поперечного перерізу картону (рис. 5.4,в), волокна розміщують у шарах картону із пухкою структурою та порожнинами між ними. Коли на поверхню наносять суспензію з nanoцелюлози (рис. 5.4,г), щільність поверхневого шару картону зростає. Таким чином, використання nanoцелюлози з витратою  $0,2 \text{ г/м}^2$  поверхні картону дозволяє одержати зразки з показниками, які відповідають вимогам стандарту [175].

Збільшення фізико-механічних показників картону для плоских шарів гофрованого картону з додаванням nanoцелюлози та клею Ультрасайс 0,2 % на його поверхню показано на рис. 5.5. різними витратами Нанесення клею та nanoцелюлози на поверхню картону збільшує значення руйнівного зусилля при стисненні кільця в поперечному напрямку шляхом створення нових водневих зв'язків між волокнами макулатури та nanoцелюлози. Як видно з рис. 5.5,б, значення міцності на розрив картону, отримані шляхом нанесення  $7 \text{ г}$  клею на  $1 \text{ м}^2$  поверхні картону для плоских шарів гофрокартону, відповідають вимогам стандарту [176].

Це пов'язано з утворенням нових міцних водневих зв'язків між волокнами нановолокна та картону. Отримані дані показують, що зразки картону з  $3,5 \text{ г}$  nanoцелюлози, нанесеної на  $1 \text{ м}^2$  поверхні картону (варіант 3 на рис. 5.5), мають кращі показники, ніж картонна із витратами  $7 \text{ кг/м}^2$  клею Ультрасайс 0,2 %.



1 – без нанесення; 2 – 7 г клею; 3 – 3,5 г наноцелюлози; 4 – 3,5 г клею і 3,5 г наноцелюлози; 5 – 7 г наноцелюлози; \* – вимоги стандарту [176]

Рисунок 5.5 – Залежності фізико-механічних показників картону для плоских шарів гофрокартону з різною витратою проклеюючих речовин на 1 м<sup>2</sup>:

Подальше збільшення витрат наноцелюлози або додавання клею до наноцелюлози призводить як до збільшення фізико-механічних властивостей картону, так і до зниження показника водопоглинання (Кобб<sub>60</sub>). Таким чином, наноцелюлоза покращує показники якості картону і проявляє властивості не тільки як зміцнююча добавка, але і як добавки, що знижує водопоглинання.

Отримані дані також відповідають раніше отримани результатам описаних у роботах [177, 178].

## **5.2 Використання наноцелюлози в будівельних та тампонажних сумішах**

Досліджено можливість використання суспензії наноцелюлози з недеревної рослинної сировини у виробництві цементних сумішей. Для замішування цементного тіста використовували портландцемент марки 500 виробництва ПрАТ "Дікергофф Цемент Україна" і воду. Розчин наноцелюлози додавали в розрахованій кількості від 0,025 % до 0,15 % від маси цементу. В таблицях 5.1 - 5.3 наведено результати впливу додавання солом'яної наноцелюлози на основні показники цементного тіста, такі як: термін тужавлення, нормальна густина, міцність на стиск, які визначали відповідно до стандартних методик [179].

Таблиця 5.1

### **Результати застосування наноцелюлози в цементних сумішах на основі портландцементу виробництва «Дікергофф цемент Україна»**

Вміст наноцелюлози, мас. %	Нормальна густина, %	Терміни тужавлення, год-хв		Міцність на стиск кубів, МПа, у віці, діб	
		початок	закінчення	2	28
0,00	36,0	0-35	3-10	30,3	70,0
0,05	32,0	0-35	2-55	38,5	66,8
0,10	31,5	0-33	2-50	34,0	75,6
0,15	30,5	0-20	2-35	31,9	61,5

З отриманих даних видно, що зі збільшенням вмісту наноцелюлози в розчині для замішування цементу зменшується нормальна густина цементного тіста. Отже наноцелюлоза в цементній суміші виконує роль водоредукуючої

добавки. Таким чином, додавання наноцелюлозної суспензії дозволяє зменшити витрати води необхідної для замішування цементного тіста.

Таблиця 5.2

**Результати застосування наноцелюлози в цементних сумішах на основі  
портландцементу**

Вміст наноцелюлози, мас. %	Нормальна густина, %	Терміни тужавлення, год-хв		Міцність на стиск кубів, МПа, у віці, діб		
		початок	закінчення	2	7	28
0,000	25,5	1-47	3-37	15,5	31,6	48,5
0,025	24,5	1-03	3-03	22,4	33,3	39,8
0,050	24,0	0-60	2-50	26,4	39,8	43,8
0,100	23,5	0-60	3-20	20,5	42,1	50,5

За результатами наведених у таблицях 5.1 – 5.2 даних видно, що введення 0,1 % наноцелюлози від маси абс. сух. цементу збільшується його міцність на стиск в ранні та пізні строки твердіння експериментальних зразків. Це пояснюється утворенням внутрішніх резервів води під час введення наноцелюлози, оскільки вона здатна утримувати велику кількість води. Під час твердіння відбувається поступове вивільнення внутрішньої води, що дозволяє підвищити міцність зразків в ранні терміни твердіння. Для цементу міцність на стиск зразків у віці 2 днів зростає на 70 % з додаванням 0,1 % наноцелюлози. Також підвищення міцності можна пояснити ефектом наночастинок наноцелюлози, які утворюють мережу волокон, що утримують цементну матрицю. Взаємодія частинок наноцелюлози з цементом показано на рис. 5.6 і підтверджується даними роботи [180]. Волокна наноцелюлози можуть вбудовуватися в цементне тісто з одного боку та з'єднувати частинки матриці з іншого боку. Внизу рис. 5.6 також видно декілька целюлозних фібрил, які добре

інтегровані в матрицю, що одночасно з'єднують дві частини гідратованої системи, тим самим, заповнюють матричні пори.

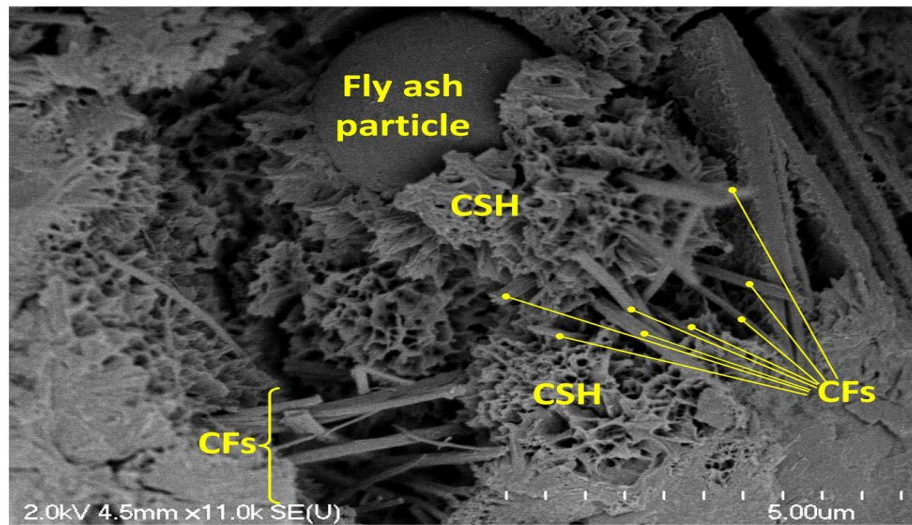


Рисунок 5.6 - SEM-зображення цементної суміші з 0,1% nanoцелюлози [180]

Гідрофільність та фібрилярна морфологія частинок целюлози сприяють покращенню механічних властивостей за рахунок підвищення стійкості та однорідності суміші і, як наслідок, покращення внутрішньої будови затверділого зразку. Також було виявлено, що нанофібрили зміцнюють міжфазну перехідну зону, тим самим сприяючи покращенню механічних показників цементної суміші.

Для дослідження впливу додавання nanoцелюлози на показники цементної суміші в реальних умовах підготовано зразки цементного розчину на основі портландцементу виробництва ПрАТ «Дікергофф цемент Україна» і піску, які замішували у співвідношенні 1:3 з вмістом nanoцелюлози в кількості 0,05 – 0,1 % від маси абс. сух. речовини (табл. 5.3.). Як видно із одержаних результатів, додавання nanoцелюлозної суспензії сприяє зменшенню кількості води для замішування на 12 %, підвищенню міцності на стиск до 75 % та підвищенню міцності на вигин до 36 %. Одержані результати також показали, що додавання nanoцелюлози в кількості більше 0,1 % від маси цементної суміші не дає бажаних результатів підвищення міцності цементу (таблиця 5.3).

**Результати застосування наноцелюлози в цементних розчинах**

Вміст наноцелюлози, мас. %	Водоце- ментне відношення	Міцність на стиск балок 4*4*16 см, МПа, у віці, діб		Міцність на вигин балок 4*4*16 см, МПа, у віці, діб	
		5	28	5	28
0,00	0,5	7,24	9,3	4,36	4,41
0,05	0,46	9,2	12,4	4,54	4,70
0,10	0,44	12,2	16,3	5,05	6,01

Це підтверджується також даними роботи [181], в якій показано, що збільшення кількості наноцелюлози в розчині для замішування призводить до утворення агломератів нановолокон, тим самим створюючи центри руйнування зразку. Утворення агломератів більших за розміром від пор в цементному зразку сприяє зменшенню сили, необхідної для руйнування при стисканні, але може бути сприятливим ефектом при руйнуванні зразків на розтяг, оскільки для руйнування волокон целюлози необхідні додаткові витрати енергії.

Таким чином, отримані результати свідчать про доцільність використання наноцелюлози в процесі замішування цементних сумішей, оскільки відбувається збільшення міцності балок на стиск та на вигин.

**5.3 Блок-схема одержання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини**

Блок-схема технологічного процесу виробництва наноцелюлози із недеревної рослинної сировини наведена на рис. 5.7. В даному процесі використовується стандартне розмелювальне обладнання, яке широко розповсюджено в целюлозно-паперовій і хімічній промисловостях. Вихідна целюлоза зі складу сировини транспортером подається у гідророзбивач, в який

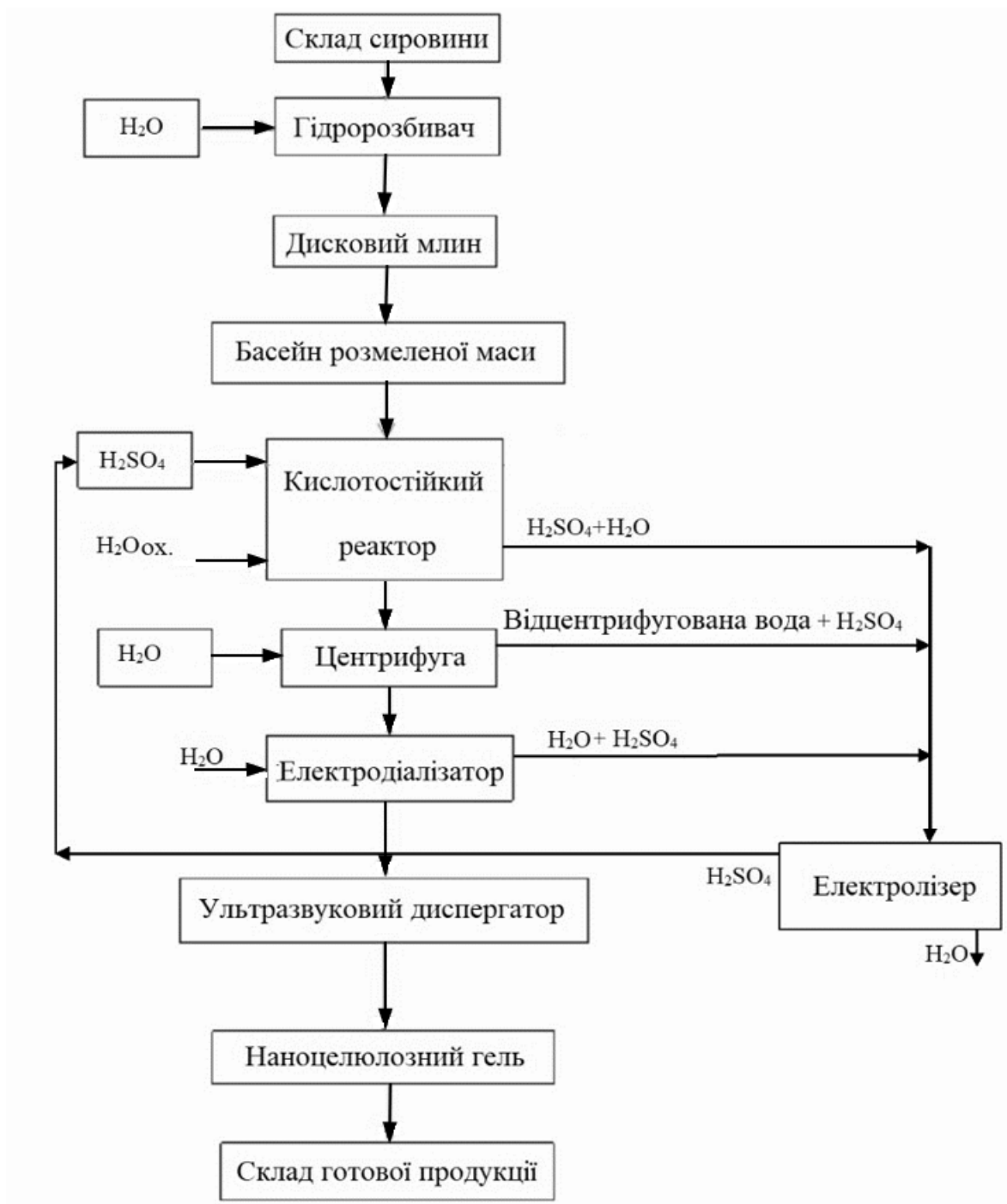


Рис. 5.7 – Технологічна блок-схема виробництва наноцелюлози

попередньо наносом закачується дистильована вода. У гідророзбивачі відбувається розпуск целюлозної маси за концентрації 3 – 5 %. Маса після розпуску направляється у басейн, з якого за концентрації маси 3,5 % насосом подається на стадію розмелювання на дискових млинах до 93 – 95 ° ШР і зберігається у басейні розмеленою маси.

Для проведення стадії гідролізу розмелена целюозна маса насосом подається у кислотостійкий реактор періодичної дії, який обладнаний мішалкою і теплообмінником. Після завантаження необхідної кількості суспензії целюлози відбувається повільне додавання в реактор розрахованої кількості сульфатної кислоти для досягнення в суспензії заданої концентрації кислоти. Процес гідролізу відбувається за постійного перемішування та контролі температури реакційної суміші. Температура гідролізу тримається від  $20 \pm 2$  °C до  $60 \pm 2$  °C, тривалість гідролізу від 5 до 90 хвилин. По закінченню необхідної тривалості гідролізу, в суспензію целюлози для зупинення реакції додається 10-кратний об'єм холодної дистильованої води (у порівнянні з об'ємом суспензії, що взята для проведення стадії гідролізу). Для проведення стадії промивання прогідролізовану суспензію целюлози направляють на центрифугування у центрифугу з швидкістю обертання 8000 – 12000 об/хв. Тривалість центрифугування 10 хв. Відцентрифугований верхній водневий шар із залишками кислоти відбирається та направляється на очищення від сульфатної кислоти. До осадженої суспензії наноцелюлози додається наступна порція дистильованої води, ретельно перемішується та знову направляється на центрифугування. Промивання наноцелюлози способом центрифугування проводиться 3 – 5 разів і визначається залишковим рН наноцелюлозної суспензії, який залежить від концентрації сульфатної кислоти та тривалості процесу гідролізу. Для досягнення нейтрального значення рН наноцелюлозної суспензії її направляють в електродіалізатори з проточною дистильованою водою. Отримана суспензія наноцелюлози після відмивання додатково розбавляється дистильованою водою до концентрації 1 % і направляється на ультразвуковий диспергатор. Тривалість ультразвукової обробки становить 30 – 60 хв. з постійним контролем температури процесу для запобігання перегрівання суспензії. Отриманий наноцелюлозний гель, направляється на стадію фасування та на склад готової продукції.

Процес очищення стічних вод після промивання наноцелюлози здійснюється наступним чином. Промивання суспензії наноцелюлози після



гідролізу здійснюють багаторазовим розведенням її дистильованою водою та відцентрифугуванням. При цьому частинки наноцелюлози осідають, а верхній шар розчину зливається у відходи промивання. Промивні води являють собою розведений розчин сульфатної кислоти, скид таких розчинів в каналізацію, чи у природні водойми призводить до значного засолення води, тому необхідно проводити очищення води перед скиданням у стічні води або повернення на процес промивання.

Відомі реагентні методи переробки концентратів та елюатів потребують використання дорогих реагентів, таких як високоосновні алюмінієві коагулянти, а їх застосування має певні обмеження [182]. Більш універсальними є методи електролізу та електродіалізу. Так в літературі описано результати дослідів з одержання розчинів кислот та лугу в процесі переробки розчинів солей в електролізерах з іонообмінними мембранами [182 - 188]. Автори роботи [182] детально вивчили процеси одержання сульфатної кислоти у трикамерному електролізері з катіонообмінною та аніонообмінною мембранами. В роботі [185] показано, що процес електролізу розведених розчинів сульфатної кислоти для їх концентрування до 30÷40% суттєво розширює можливості використання отриманої електролізом сульфатної кислоти. Застосування такої технології очищення води після відмивання наноцелюлозної суспензії є перспективним напрямком впровадження. В рекомендованій технології для концентрування розведених розчинів сульфатної кислоти їх розміщують в катодній області. Концентрування кислоти відбувалось в анодній області за рахунок дифузії сульфат аніонів з катодної області в анодну через аніонообмінну мембрану МА-41. В даному випадку в обох камерах електролізера підтримувалось кисле середовище, тому в католіті були відсутні гідроксид аніони, які могли б конкурувати із сульфатами, при дифузії через аніонну мембрану. Основним катодним процесом є відновлення протонів до вільного водню. На аноді відбувалось окислення води з виділенням кисню та утворенням протонів.

Очевидно, що процеси концентрування кислоти в аноліті супроводжуються зниженням концентрації кислоти в катодній області. При використанні електролізерів безперервної дії розчини в катодній та анодній області можна пропускати як протитоком так і паралельними потоками. При цьому можливі варіанти контакту концентрованого (розведеного) католіту відповідно із розведеним (концентрованим) анолітом при паралельних потоках [185]. Як показують дослідження, використанням двокамерного електролізера з аніонообмінною мембраною МА-41 можна в процесі електролізу підвищити концентрацію сульфатної кислоти до 44 %, що дозволяє використовувати її безпосередньо на місцях і також транспортувати на інші підприємства [185, 186]. Отриману концентровану сульфатну кислоту можливо використовувати для гідролізу, що скорочує витрати хімікатів і вартість виробництва nanoцелюлози.

#### **5.4 Випробування лабораторних зразків цементного тіста з додаванням nanoцелюлози із недеревної рослинної сировини**

В умовах заводської лабораторії ТОВ “ДРИЛІНГ ЕДВАЙЗЕР” проведено виготовлення і дослідження лабораторних зразків цементного тіста з додаванням nanoцелюлозної суспензії із експериментальної партії nanoцелюлози, одержаної в лабораторії кафедри екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського за розробленою співробітниками університету технологією одержання nanoцелюлози із недеревної рослинної сировини.

Для виготовлення зразків цементного тіста проводили замішування портландцементу марки 500 з додаванням розчину nanoцелюлози, в який добавляли попередньо розраховану кількість води. У процесі виготовлення лабораторних зразків цементного тіста отримано по 10 балочок розміром 40x40x160 мм з різним вмістом nanoцелюлози. В одержаних зразках цементного тіста досліджували такі показники, як: нормальна густина, термін

тужавлення і міцності на стиск. Випробування експериментальних зразків балочок цементного тіста проводили згідно з вимогами ГОСТ 310.1-76 «Цементы. Методы испытаний. Общие положения». Результати випробувань одержаних зразків цементу з додаванням наноцелюлози із недеревної рослинної сировини наведено у таблиці 5.5.

Таблиця 5.5

**Фізико-механічні показники зразків цементного тіста з додаванням  
наноцелюлози з недеревної рослинної сировини**

Вміст наноцелюлози, мас. %	Нормальна густина, %	Термін тужавлення, год-хв		Міцність на стиск, МПа	
		початок	кінець	2 доби	28 діб
0,00	30,0	0-11	3-18	30,7	41,4
0,05	26,0	0-12	2-24	32,6	45,6
0,10	25,0	0-21	2-37	39,1	56,7

У результаті проведених досліджень встановлено, що використання наноцелюлози у кількості 0,1 % від маси цементного тіста зменшує кількість води, яка необхідна для замішування цементного тіста, і прискорює процес тверднення, що призводить до збільшення міцності на стик цементних зразків на 29,6% і 37% після 2 та 28 діб тверднення, відповідно.

Таким чином, можна вважати доведеним доцільність використання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини у складі цементів, бетонів і будівельних сумішей як водоредуктор і прискорювач тверднення цементу, та як речовину, яка скорочує інтервал між початком та закінченням терміну тужавлення, що є важливим показником тампонажних цементів або ремонтних сумішей.

## Висновки до розділу 5

1. Встановлено позитивний вплив наноцелюлози із НДРС як зміцнюючої добавки до композиції паперу для гофрування, офсетного паперу, картону тарного і картону для плоских шарів гофрокартону за рахунок утворення додаткових водневих зв'язків між волокнами целюлози і частинками наноцелюлози. Показано, що використання наноцелюлози на поверхню паперу і картону з витратою  $5 \text{ г/м}^2$  їх поверхні збільшує показник опіру площинному стисканню паперу для гофрування на 34%, що на 15% більше, ніж вимоги стандарту.

2. Встановлено, що додавання суспензії наноцелюлози в розчин для замішування цементу зменшує нормальну густину цементного тіста, що дозволяє зменшити витрати води, необхідної для замішування цементного тіста, і скорочує час початку та кінця тужавлення цементу. Показано, що додавання 0,1 % наноцелюлози від маси цементної суміші збільшує міцність на стиск зразків цементу у віці 28 днів на 70 %. Дана властивість дозволяє застосовувати наноцелюлозу у складі тампонажних цементів або ремонтних сумішей.

3. Розроблено технологічну блок-схему виробництва наноцелюлози з органосольвентної целюлози із недеревної рослинної сировини, що включає в себе стадії підготовки целюлози на розмелювальному апараті, гідролізу целюлози сульфатною кислотою концентрацією 43 %, відмивання та ультразвукової обробки наноцелюлозної суспензії.

4. Запропоновано проводити процес очищення стічних вод після промивання наноцелюлози шляхом їх електролізу, що дозволяє регенерувати сульфатну кислоту до концентрації 44 % і повертати її для повторного використання для скорочення витрати хімікатів і вартості виробництва наноцелюлози.

5. В промислових умовах підтверджено, що додавання наноцелюлози з недеревної рослинної сировини у кількості 0,1 % від маси цементного тіста

зменшує кількість води, яка необхідна для замішування цементного тіста, і прискорює процес тверднення, що призводить до збільшення міцності на стиск цементних зразків на 29,6 % і 37 % після 2 та 28 діб тверднення, відповідно.

## ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

У дисертаційній роботі вирішено актуальну науково-технічну проблему розроблення ресурсоощадної технології одержання наноцелюлози із вітчизняної недеревної рослинної сировини.

1. Обґрунтовано актуальність наукового дослідження. Показано, що в світовій ЦПП основною сировиною для одержання целюлози, придатної для перероблення на наноматеріали, є деревина, запаси і приріст якої не можуть забезпечити зростаючі потреби виробництва, особливо для країн, які мають обмежені запаси вільної деревини, зокрема для України. Тому розробка та впровадження нових технологічних схем одержання целюлози для подальшої хімічного перероблення з НДРС, зокрема із стебел пшеничної соломи, міскантусу, волокон льону і кенафу, є актуальною науково-практичною задачею.

2. Встановлено, що вміст целюлози в досліджених представниках НДРС становить 46 – 61 %, вміст лігніну 13,6 – 27,8 %, що є близьким до хімічного складу листяних порід деревини і дозволяє використовувати їх як сировину для одержання целюлози з метою розширення сировинної бази для ЦПП і хімічної промисловості та збереження лісових насаджень.

3. Досліджено органосольвентні способи дегігніфікації рослинної сировини. Встановлено, що процес делігніфікації пшеничної соломи в системі ізобутанол – КОН – гідразин дозволяє одержати целюлозу зі ступенем делігніфікації до 97 %, яка за основними фізико-механічними показниками не поступається промисловій целюлозі із деревини. Розраховано кінетичні характеристики процесу делігніфікації; встановлено, що константи швидкості процесу делігніфікації пшеничної соломи зростають з підвищенням температури варіння, а значення енергії активації становить 75,8 кДж/моль.

4. Методом  $^1\text{H}$  ЯМР, встановлено можливість повторного використання верхнього шару варильного розчину після варіння целюлози в середовищі ізобутанолу

5. Встановлено, що проведення попередньої лужної обробки рослинної сировини 5 % розчином NaOH за температури 95-97 °C і ГМ=10:1 впродовж 90 хв. призводить до видалення понад 50 % лігніну та близько 80 % мінеральних речовин із рослинної сировини, що сприяє подальшій ефективній делігніфікації в процесі органосольвентного варіння. Проведення органосольвентного варіння в суміші пероцтової кислоти протягом 180 хв дає змогу отримувати целюлозу з мінімальним вмістом лігніну (до 0,61 %) та мінеральних речовин (до 0,09%), яка придатна для подальшого одержання з неї наноцелюлози.

6. Розроблено схему одержання органосольвентної целюлози із НДРС із подальшою її лужною обробкою. Встановлено, що вилучення нецелюлозних компонентів, наприклад, із волокон льону закономірно збільшується з підвищенням тривалості варіння, зокрема вміст золи та лігніну зменшується на 90 % у порівнянні з вмістом у вихідній сировині за варіння впродовж 240 хв. Подальша лужна обробка органосольвентної льняної целюлози 20% розчином NaOH сприяє видаленню залишкового вмісту лігніну та мінеральних речовин, а отримана целюлоза може використовуватися для одержання наноцелюлози.

7. Виявлено вплив лужного облагородження на показники органосольвентної целюлози із кенафу під дією різної концентрації NaOH. Встановлено, що вміст залишкового лігніну у випадку використання розчину NaOH концентрації 20 % на порядок нижчий, ніж у випадку використання розчину NaOH концентрації 5%. Розчин NaOH концентрації 20 % майже в 3 рази більш ефективно вилучає залишковий вміст мінеральних речовин в органосольвентній кенафівій целюлозі у порівняння з дією розчину NaOH концентрації 5%.

8. Доведено, що механохімічним способом обробки сульфатної хвойної вибіленої целюлози в процесі механічного розмелювання, проведення кислотного гідролізу та обробки наноцелюлози ультразвуком можливо одержати наноцелюлозні плівки, які характеризуються прозорістю до 78% у видимому спектральному діапазоні, високими значеннями модуля Юнга до 8,8 ГПа і міцності на розрив до 78 МПа.

9. Методом ТЕМ та АСМ встановлено, що поперечні розміри частинок наноцелюлози з органосольвентної целюлози становлять 10-60 нм. Рентгеноструктурний аналіз показав, що за запропонованою схемою виробництва наноцелюлози можливо одержати продукт з індексом кристалічності до 80 %. Щільність наноцелюлозних плівок досягає 1,5 г/ см<sup>3</sup>, а прозорість – до 80 %, міцність на розрив – до 120 МПа.

10. Розраховано математичні моделі процесів одержання наноцелюлози із НДРС, отримано оптимальні значення технологічних параметрів процесу гідролізу. Вирішено задачу багатокритеріальної оптимізації за детермінованих умов із застосуванням функції бажаності Харрінгтона, за яких оптимальними умовами одержання наноцелюлози є концентрація сульфатної кислоти – 43 – 50 %, тривалість гідролізу – 60 - 90 хв, температура - температура – 60 °С, тривалість УЗ обробки – 60 хв.

11. Одержано композиційні матеріали на основі наноцелюлози із НДРС. Використання наноцелюлози на поверхню паперу і картону показало, що з нанесенням 5 г/м<sup>2</sup> наноцелюлози показник опору площинному стисканню гофрованого зразка паперу зростає на 34%, що на 15% більше, ніж вимоги стандарту. Виявлено позитивний вплив наноцелюлози як зміцнюючої добавки у композиції офсетного паперу, картону тарного і картону для плоских шарів гофрокартону за рахунок утворення додаткових водневих зв'язків між волокнами целюлози і частинками наноцелюлози із НДРС.

12. Встановлено, що використання наноцелюлози з НДРС у кількості 0,1 % від маси цементного тіста зменшує кількість води, яка необхідна для замішування цементного тіста, і прискорює процес тверднення, що призводить до збільшення міцності на стик цементних зразків на 29,6% і 37% після 2 та 28 діб тверднення, відповідно.

13. Розроблено технологічні інструкція виробництва органосольвентної целюлози і наноцелюлози із недеревної рослинної сировини. Отримано акти випробування цементного тіста з додаванням наноцелюлози із недеревної рослинної сировини.



## СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. V. Barbash, O. Yaschenko, S. Alushkin, A. Kondratyuk, O. Posudievsky, V. Koshechko, Effect of mechanochemical treatment of cellulose on characteristics of nanocellulose films. *Nanoscale Research Letters*, 2016, 11:410, DOI: 10.1186/s11671-016-1632-1.
2. Barbash V.A., Yaschenko O.V., Shniruk O.M. Preparation and Properties of Nanocellulose from Organosolv Straw Pulp. *Nanoscale Research Letters*, 2017, 12:241
3. Barbash V.A., Yashchenko O.V., Opolsky V.O. Effect of hydrolysis conditions of organosolv pulp from kenaf fibers on the physicochemical properties of the obtained nanocellulose. *Theoretical and experimental chemistry*, 2018, Vol. 54, No. 3, pp. 193 – 198.
4. Barbash V.A., Yashchenko O.V., Vasylieva O.A. Preparation and Properties of Nanocellulose from *Miscanthus x giganteus*. *Journal of Nanomaterials*, vol. 2019, Article ID 3241968, 8 pages, 2019.
5. Barbash V.A., Yashchenko O.V. Preparation, Properties and Application of *Miscanthus* Nanocellulose as Coating Layer. in Book: *Microstructure and Properties of Micro- and Nanoscale Materials, Films, and Coatings (NAP 2019)*, Springer Proceedings Phys., v. 240, Chapter 19, p. 1-8. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-1742-6\\_19](https://doi.org/10.1007/978-981-15-1742-6_19)
6. V. Barbash, O. Yashchenko. Preparation and application of nanocellulose from non-wood plants to improve the quality of paper and cardboard. *Applied Nanoscience. наукове фахове видання іноземних держав, наукометрична база Scopus* – 2020. №1, p. 1-12, doi:10.1007/s13204-019-01242-8
7. O. Yashchenko. Use of biomass for a development of nanocellulose-based biodegradable flexible thin film thermoelectric material / [N. Klochko, V. Barbash, K. Klepikova та ін.]. // *Solar Energy*. – 2020. – №201. – С. 21–27.

8. Барбаш В. А., Ященко О. В. Одержання солом'яної целюлози у системі ізобутанолу — гідразину — КОН. Technology audit and production reserves, 2014 - № 6/5 (20), - С. 17 – 20
9. Barbash V.A., Yashchenko O.V. Obtaining of straw pulp in isobutanol medium. Наукові вісті НТУУ «КПІ» 2015 - № 6, - с. 80 – 86
10. Barbash V.A, Yashchenko O., Kedrovskaya A. Preparation and properties of nanocellulose from peracetic flax pulp// Journal of Scientific Research and Reports, 2017, 16(1), p. 1 – 10
11. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Vasylieva O. A. Preparation and application of nanocellulose from Miscanthus x giganteus to improve the quality of paper for bags/ SN Applied Sciences (2020) 2:727.
12. Barbash V., Yashchenko O. Preparation, properties and use of nanocellulose from non-wood plant materials/ Chapter in the book "Novel Nanomaterials" edited by Dr. Karthikeyan Krishnamoorthy, IntechOpen, October 27th 2020, pp. 1-23, DOI:10.5772/intechopen.94272.
13. Starokadomsky D, Barbash V, Reshetnyk M, Starokadomska A, Kokhtych L, Shulga S, Yashchenko O. Resistance and strength of bio-compatible epoxy-cellulose composites, as a function of concentration and dispersity of cellulose filler/ Biomed J Sci & Tech Res 31(3)-2020. pp. 24211 - 24218, BJSTR. MS.ID.005103.
14. Барбаш В.А., Ященко О. В. Спосіб одержання ВНФ (ізобутиловий спирт – КОН – гідразин). Патент на корисну модель № 97531. – Опубл. 25.03.2015 р. Заявник – Барбаш В.А., Ященко О. В.
15. Барбаш В.А., Ященко О. В, Алушкін С. А., Спосіб отримання наноцелюлози. Патент на корисну модель № 108548. – Опубл. 25.07.2016 р.
16. Барбаш В.А., Ященко О.В., Васильєва О.А. Спосіб поверхневої обробки паперу і картону. Патент України на корисну модель № 139535, опубліковано 10.01.2020

- 17.Барбаш В.А., Ященко О.В. Спосіб отримання целюлози Патент № 142602  
опубліковано 25.06.2020
- 18.Барбаш В. А., Ященко О. В. Спосіб отримання наноцелюлози із  
недеревної рослинної сировини. Патент України на корисну модель №  
139536, опубліковано 10.01.2020.
- 19.Ковальчук В. О. Ященко О. В., Барбаш В. А., Шнирук О.М. Композиційні  
матеріали на основі наноцелюлози// Збірка матеріалів X Міжнародної  
науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали» (2017 р.).  
с. 75-76.
20. Ященко О.В., Флейшер Г.Ю., Барбаш В.А., Дослідження впливу  
наноцелюлози на властивості цементу// Збірка матеріалів XI Міжнародної  
науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали» (квітень  
2018 р.). Укладачі: Мельник Л.І., Сікорський О.О. - 125 ст., с. 121-122
- 21.Barbash V. A., Yashchenko O. V., Alushkin S. V. Obtaining of optically  
transparent nanocellulose films // “The International research and practice  
conference nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2015). Abstract book  
of participants of the International Summer School and International research  
and practice conference, 26 – 29 August 2015, Lviv, Edited by Dr. Olena  
Fesenko. – Lviv: Eurosvit, 2015. – P. 572.
- 22.Barbash V. A., Yashchenko O. V., Alushkin S. V., Shniruk O. M. The  
influence of technological factors on the properties of optically transparent  
nanocellulose films // The International research and practice conference  
"Nanotechnology and nanomaterials" NANO – 2016, Lviv, 2016. – p. 680
- 23.Barbash V. A., Yashchenko O. V., Kovalchyk V. O. Optically transparent  
nanocellulose films from wheat straw // V International research and practice  
conference "Nanotechnology and Nanomaterials" NANO-2017 Chernivtsi,  
August 23 - 26, 2017
- 24.Barbash V.A., Yashchenko O.V. Composite materials based on nanocellulose /  
Conference «Nanotechnology and nanomaterials» (NANO-2018), Kyiv

25. Barbash V.A., Yashchenko O.V.. Nanocellulose from Oganosolv Kenaf Pulp and its Application in Paper Industry // NAP 2018 the 2018 IEEE 8th International Conference on "Nanomaterials: Applications & Properties»
26. Barbash V.A., Yashchenko O.V. Optically transparent nanocellulose films from *Miscanthus x giganteus* . The International research conf. “Nanotechnology and nanomanerials” (NANO 2019), Lviv, p. 491.
27. Barbash V.A., Yashchenko O.V. Preparation, Properties and Application of *Miscanthus* Nanocellulose as Coating Layer / 9th International conf. on Nanomaterials: Applications & Properties (NAP-2019), 15-20.09.2019, Odessa.
28. Barbash V. A., Yashchenko O. V., Alushkin S. V. Preparation methods of obtaining nanocellulose films // Book of abstracts “Ukrainian-German Symposium on Physics and Chemistry of Nanostructures and on Nanobiotechnology” 21-25 September, 2015, Kyiv.
29. Барбаш В. А., Яценко О. В., Шнирук О. М., Ковальчук В.О Отримання наноцелюлози із стебел пшеничної соломи / IX Міжнародна науково-технічна Web-конференція «Композиційні матеріали», 20.03 – 15.05. 2016 р.
30. V. A. Barbash, O. V. Yashchenko, S. V. Alushkin, O. M. Shniruk. The Influence of technological factors on the properties of optically transparent nanocellulose films / Abstract book of participants of the International Summer School and International research and practice conference, 24 – 27 August 2016, Lviv, Edited by Dr. Olena Fesenko. – Lviv: Eurosvit, 2016. – P. 377.
31. Barbash V.A., Yashchenko O.V., Gondovska A.S. Preparation and properties of nanocellulose from reed stalks The International research conf. “Nanotechnology and nanomanerials” (NANO 2020), Lviv, p. 491.
32. A comparative study of energy consumption and physical properties of microfibrillated cellulose produced by different processing methods / [K. L. Spence, R. A. Venditti, O. J. Rojas та ін.]. // Cellulose. – 2011. – №18. – С. 1097–1111..

33. Siro I. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: a review / I. Siro, D. Plackett. // *Cellulose*. – 2010. – №17. – С. 459—494.
34. Enzymatic Hydrolysis Combined with Mechanical Shearing and High-Pressure Homogenization for Nanoscale Cellulose Fibrils and Strong Gels / [M. Pääkkö, M. Ankerfors, H. Kosonen та ін.]. // *Biomacromolecules*. – 2007. – №8. – С. 1934—1941.
35. Zhong Liu, Huimei Wang and Lanfeng Hui. Pulping and Papermaking of Non-Wood Fibers, Pulp and Paper Processing, Salim Newaz Kazi, IntechOpen, DOI: 10.5772/intechopen.79017. Available from: <https://www.intechopen.com/books/pulp-and-paper-processing/pulping-and-papermaking-of-non-wood-fibers>
36. Alireza A. Nonwood fibers a potential source of raw material in papermaking. // *Journal of Macromolecular Science: Part D—Reviews in Polymer Processing*. – 2006. – Vol. 45 № 10, – P. 1133-1136
37. Модифікований ASAE спосіб делігніфікації пшеничної соломи / В.А. Барбаш, С.П. Примаков, І.В. Трембус, М.О. Кулік // *Науковий вісник НТУУ “КПІ”. Сер. Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження*. — 2010. — № 2. — С. 92—96.
38. Розробка стратегічної програми розвитку целюлозно-паперової промисловості України : закл. звіт/Міжнародна фінансова корпорація: Асоціація«УкрПапір». – К., 2007. – 321 с.
39. Бумага из соломы [Електронний ресурс]. – Режим доступу: [http://elist.mk.ua/Украина\\_бумага\\_из\\_соломы](http://elist.mk.ua/Украина_бумага_из_соломы)
40. С. Авраменко, В. Тимчук, М. Цехмейструк, О. Глибокий, В. Шелякін, К. Манько. Формування якості зерна злакових культур // *Агробізнес сьогодні* – 2011, електронний ресурс - <http://agro-business.com.ua/agro/ahronomiia-sohodni/item/161-formuvannia-iakosti-zerna-zlakovykh-kultur.html>
41. Технологическая карта выращивания озимой пшеницы [Електронний ресурс]. – Режим доступу:

<http://august.in.ua/ru/technology/tehnologicheskaya-karta-vyrashchivaniya-ozimoy-pshenicy>

42. Серія консультативних робіт [AgPP №. 31] Використання соломи в Україні – можливості та перспективи Анна Кузнецова [Електронний ресурс] - [https://apd-ukraine.de/images/AgPP\\_31\\_ukr.pdf](https://apd-ukraine.de/images/AgPP_31_ukr.pdf)
43. Барбаш В.А. Потенціал недеревної рослинної сировини для виробництва паперу і картону // Лісове господарство, лісова, паперова і деревообробна промисловість: науково-технічний збірник.-Львів.- 2011, вип. 37.1, с.217-223
44. Технология получения целлюлозы из травянистых растений и ее свойства / [Н. П. Григорьев, О. К. Нугмано, Д. С. Нусинович та ін.]. // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – №4. – С. 165 – 169.
45. Sun, S., Sun, S., Cao, X., & Sun, R. (2016). The role of pretreatment in improving the enzymatic hydrolysis of lignocellulosic materials. *Bioresource Technology*, 199, 49–58. doi:10.1016/j.biortech.2015.08.061
46. Richards, H. L., Baker, P. G. L., & Iwuoha, E. (2012). Metal Nanoparticle Modified Polysulfone Membranes for Use in Wastewater Treatment: A Critical Review. *Journal of Surface Engineered Materials and Advanced Technology*, 02(03), 183–193. doi:10.4236/jseamat.2012.223029
47. Cellulose as Potential Feedstock for Cellulase Enzyme Production: Versatility and Properties of Various Cellulosic Biomasses. / [A. Sharma, J. Choudhary, S. Singh та ін.]. // *New and Future Developments in Microbial Biotechnology and Bioengineering*. – 2019. – С. 11–27.
48. Potential aspect of rice husk biomass in Australia for nanocrystalline cellulose production. / [M. Islam, N. Kao, S. Bhattacharya та ін.]. // *Chinese Journal of Chemical Engineering*. – 2018. – №26. – С. 465–476.
49. Електронний ресурс - <http://www1.biologie.uni-hamburg.de/b-online/e26/26a.htm>

50. Peri S. Potential of mean force for separation of the repeating units in cellulose and hemicellulose / S. Peri, R. Khare, M. Nazmul Karim. // Carbohydrate Research. – 2011. – №346. – С. 867–871.
51. Dufresne A. Nanocellulose: a new ageless bionanomaterial// Materials Today. 2013 – V 16 – №6 – p 220-227
52. Habibi Y. Cellulose nanocrystals: Chemistry, selfassembly, and applications / Y. Habibi, L. Lucia, O. Rojas. // Chemical Reviews. – 2010. – №110. – С. 3479–3500.
53. Azizi Samir M. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field / M. Azizi Samir, F. Alloin, A. Dufresne. // Biomacromolecules. – 2005. – №6. – С. 612–626.
54. Krassig, H. and J. Schurz. Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth edition, Weinheim, Germany, Wiley-VCH. – 2002.
55. Курта С. А. Хімія органічних сполук: підручник для вищих навчальних закладів/ С. А. Курта, Є. Р. Лучкевич, М. П. Матківський. – Івано-Франківськ: Прикарпат. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2012. – 608 с
56. Барбаш В.А., Дейкун І.М. Хімія рослинних полімерів/ Навчальний посібник./ – К: «Едельвейс», 2014. – 440 с
57. O'Connor, R. P.; Woodley, R.; Kolstad, J. J.; Kean, R.; Glassner, D. A.; Mastel, B.; Ritzenthaler, J. M.; John, H.; Warwick, J.; Hettenhaus, J. R. & Brooks, R. K. Process for fraction-ating lignocellulosic biomass into liquid and solid products// Nature-works LLC, patent number WO 2007120210. – 2007.
58. Lee J, Mahendra S, Alvarez P J.J. Nanomaterials in the Construction Industry: A Review of Their Applications and Environmental Health and Safety Considerations, ACS Nano 2010; 4 (7): 35803590.
59. Carneiro, P., Morais, S., & Pereira, M. C. (2019). Nanomaterials towards Biosensing of Alzheimer's Disease Biomarkers. Nanomaterials, 9(12), 1663. doi:10.3390/nano9121663

60. Nano acceleration network [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: <https://www.understandingnano.com/nanotechnology-consumer-products.html>.
61. Choudhary, N., Hwang, S., & Choi, W. (2014). Carbon Nanomaterials: A Review. Handbook of Nanomaterials Properties, 709–769. doi:10.1007/978-3-642-31107-9\_37
62. Semenova, D., & Silina, Y. E. (2019). The Role of Nanoanalytics in the Development of Organic-Inorganic Nanohybrids—Seeing Nanomaterials as They Are. Nanomaterials, 9(12), 1673. doi:10.3390/nano9121673
63. Gu, X., & Lai, C. (2019). One dimensional nanostructures contribute better Li–S and Li–Se batteries: Progress, challenges and perspectives. Energy Storage Materials. doi:10.1016/j.ensm.2019.05.013
64. Global Nanomaterials Opportunity and Emerging Trends [Электронный ресурс] // Lucintel Brief – Режим доступа до ресурсу: [www.lucintel.com/LucintelBrief/GlobalNanomaterialsoportunity-Final.pdf](http://www.lucintel.com/LucintelBrief/GlobalNanomaterialsoportunity-Final.pdf).
65. Research and Markets: Nanomaterials Production 2002-2016: Production Volumes, Revenues and End User Market Demand [Электронный ресурс] – Режим доступа до ресурсу: [nanomaterials\\_pro](http://nanomaterials_pro.com).
66. Turbak A. Microfibrillated cellulose, a new cellulose product: properties, uses, and commercial potential / A. Turbak, F. Snyder, K. Sandberg. // Journal of Applied Polymer Science, Applied Polymer Symposium. – 1983. – №37. – С. 815–827.,
67. Effects of Ionic Strength on the Isotropic–Chiral Nematic Phase Transition of Suspensions of Cellulose Crystallites / X. Dong, T. Kimura, J. Revol, D. Gray. // Langmuir. – 1996. – №12. – С. 2076–2082.
68. Influence of surface charge on viscosity behavior of cellulose microcrystal suspension / [J. Araki, M. Wada, S. Kuga та ін.]. // The Japan Wood Research Society. – 1999. – №45. – С. 258 – 261.



69. The shape and size distribution of crystalline nanoparticles prepared by acid hydrolysis of native cellulose / [S. Elazzouzi-Hafraoui, Y. Nishiyama, J. Putaux та ін.]. // *Biomacromolecules*. – 2008. – №9. – С. 57 – 65.
70. Zhang, B., Huang, C., Zhao, H., Wang, J., Yin, C., Zhang, L., & Zhao, Y. (2019). Effects of Cellulose Nanocrystals and Cellulose Nanofibers on the Structure and Properties of Polyhydroxybutyrate Nanocomposites. *Polymers*, 11(12), 2063. doi:10.3390/polym11122063
71. Nanocelluloses: a new family of naturebased materials. / [D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz та ін.]. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – №50. – С. 5438–5466.
72. Siqueira G. Cellulosic Bionanocomposites: A Review of Preparation, Properties and Applications / G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne. // *Polymers*. – 2010. – №2. – С. 728–765.
73. Nanocelluloses: a new family of naturebased materials. / [D. Klemm, F. Kramer, S. Moritz та ін.]. // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2011. – №50. – С. 5438–5466. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.201001273>
74. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites / [R. Moon, A. Martini, J. Nairn та ін.]. // *Chemical Society Review*. – 2011. – №40. – С. 3941–3994. <http://dx.doi.org/10.1039/c0cs00108b>
75. Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers / S. Iwamoto, A. Nakagaito, H. Yano, M. Nogi. // *Applied Physics A*. – 2005. – №81. – С. 1109–1112.
76. Cellulose nanofibers prepared by TEMPO-mediated oxidation of native cellulose. / T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai. // *Biomacromolecules*. – 2007. – №8. – С. 2485–2491.
77. Homogeneous Suspensions of Individualized microfibrils from TEMPO-catalyzed oxidation of native cellulose. / [T. Saito, Y. Nishiyama, J. Putaux та ін.]. // *Biomacromolecules*. – 2006. – №7. – С. 1687–1691.

78. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Mechanical processing and physical properties. / [K. Spence, R. Venditti, Y. Habibi та ін.]. // *Bioresource Technology*. – 2010. – №101. – С. 5961–5968..
79. The effect of chemical composition on microfibrillar cellulose films from wood pulps: Water interactions and physical properties for packaging applications. / [K. Spence, R. Venditti, O. Rojas та ін.]. // *Cellulose*. – 2010. – №17. – С. 835–848.
80. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. / [T. Taipale, M. Österberg, A. Nykänen та ін.]. // *Cellulose*. – 2010. – №17. – С. 1005–1020.
81. Ahola S. Cellulose nanofibrils—Adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive. / S. Ahola, M. Österberg, J. Laine. // *Cellulose*. – 2007. – №15. – С. 303–314.
82. Chemical surface modifications of microfibrillated cellulose. / P. Stenstad, M. Andresen, B. Tanem, P. Stenius. // *Cellulose*. – 2007. – №15. – С. 35–45.
83. Alemdar A. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues –Wheat straw and soy hulls. / A. Alemdar, M. Sain. // *Bioresource Technology*. – 2008. – №99. – С. 1664–1671.
84. Dufresne A. Mechanical behavior of sheets prepared from sugar beet cellulose microfibrils. / A. Dufresne, J. Cavaille, M. Vignon. // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1997. – №64. – С. 1185–1194.
85. Dinand, E., Maureaux, A., Chanzy, H., Vincent, I. & Vignon, M. R. (2002). Microfibrillated cellulose and process for making the same from vegetable pulps having primary walls, especially from sugar beet pulp. Patent n° EP 0726356 B1.

86. Vignon M. Optimization of cellouronic acid synthesis by TEMPO-mediated oxidation of cellulose III from sugar beet pulp. / M. Vignon, Y. Habibi. // *Cellulose*. – 2007. – №15. – C. 177–185.
87. Siqueira G. Cellulose whiskers versus microfibrils: Influence of the nature of the nanoparticle and its surface functionalization on the thermal and mechanical properties of nanocomposites. / G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne. // *Biomacromolecules*. – 2009. – №10. – C. 425–432.
88. Bhattacharya D. Isolation, preparation and characterization of cellulose microfibrils obtained from bagasse. / D. Bhattacharya, L. Germinario, W. Winter. // *Carbohydrate Polymers*. – 2008. – №73. – C. 371–377..
89. Bendahou A. Investigation on the effect of cellulosic nanoparticles' morphology on the properties of natural rubber based nanocomposites. / A. Bendahou, H. Kaddami, A. Dufresne. // *European Polymer Journal*. – 2010. – №46. – C. 609–620.
90. Siqueira, G., Tadokoro, S. K., Mathew, A. P., & Oksman, K. Carrot nanofibers and nanocomposites applications. In Presented at the 7th international symposium on natural polymers and composites Gramado, Brazil. – 2010
91. Патент US 5629055 МПК B08C 41/12, C08J 5/18, C08K 5/053. Solidified liquid crystals of cellulose with optically variable properties. опублікований 13.05.1997
92. Hashaikh R. Acid mediated networked cellulose: Preparation and characterization / R. Hashaikh, H. Abushammala. // *Carbohydrate Polymers*. – 2011. – №83. – C. 1088–1094.
93. Etzael Espino-Pe´rez . Julien Bras . Giana Almeida . Perla Relkin . Naceur Belgacem . Ce´dric Plessis . Sandra Domenek. Cellulose nanocrystal surface functionalization for the controlled sorption of water and organic vapours. *Cellulose*. DOI 10.1007/s10570-016-0994-y

94. Isolation and characterization of nanofibrillated cellulose from oat hulls / [G. Paschoal, C. Muller, G. Carvalhac та ін.]. // *Quim. Nova.* – 2015. – №38. – С. 478–482.
95. Characterisation of solution cast cellulose nanofibre-reinforced poly(lactic acid) / D.Liu, X. Yuan, D. Bhattacharyya, A. Eastal. // *eXPRESS Polymer Letters.* – 2010. – №4. – С. 26–31.
96. Sakurada I. Experimental determination of the elastic modulus of crystalline regions in oriented polymers / I. Sakurada, Y. Nukushina, T. Ito. // *Journal of Polymer Science.* – 1962. – №57. – С. 651–660.
97. Zimmermann T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. / T. Zimmermann, E. Pöhler, T. Geiger. // *Advanced Engineering Materials.* – 2004. – №6. – С. 754–761.
98. Habibi Y. Cellulose nanocrystals: Chemistry, selfassembly, and applications / Y. Habibi, L. Lucia, O. Rojas. // *Chemical Reviews.* – 2010. – №110. – С. 3479–3500.
99. Tashiro, K. Theoretical evaluation of three-dimensional elastic constants of native and regenerated celluloses: Role of hydrogen bonds / K. Tashiro, M. Kobayashi. // *Polymer.* – 1991. – №32. – С. 1516–1526.
100. Exploration of a Chemo-Mechanical Technique for the Isolation of Nanofibrillated Cellulosic Fiber from Oil Palm Empty Fruit Bunch as a Reinforcing Agent in Composites Materials. / [I. Fatah, H. Abdul Khalil, M. Sohrab Hossain та ін.]. // *Polymers.* – 2014. – №6. – С. 2611–2624.
101. Herrick, F. W., & Wash, S. (1984). Process for preparing microfibrillated cellulose. US Patent Application No. US 4,481,077.
102. Herrick, F. W., & Wash, S. (1984). Redispersible microfibrillated cellulose. US Patent Application No. US 4,481,076.
103. Turbak, A. F., Snyder, F. W., & Sandberg, K. R. (1985). Microfibrillated cellulose and process for producing it. Patent n° CH 648071 (A5).

104. Siqueira G. Cellulosic bionanocomposites: A review of preparation, properties and applications. / G. Siqueira, J. Bras, A. Dufresne. // *Polymers*. – 2010. – №2. – C. 728–765.
105. Sugar beet cellulose nanofibril-reinforced composites. / [J. Leitner, B. Hinterstoisser, M. Wastyn та ін.]. // *Cellulose*. – 2007. – №14. – C. 419–425.
106. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength. / [T. Taipale, M. Österberg, A. Nykänen та ін.]. // *Cellulose*. – 2010. – №17. – C. 1005–1020.
107. Optically transparent composites reinforced with plant fiber-based nanofibers. / S.Iwamoto, A. Nakagaito, H. Yano, M. Nogi. // *Applied Physics A*. – 2005. – №81. – C. 1109–1112..
108. Li Z. Nanocomposites prepared by in situ enzymatic polymerization of phenol with TEMPO-oxidized nanocellulose / Z. Li, S. Renneckar, J. Barone. // *Cellulose*. – 2010. – №17. – C. 57–68
109. Comparison of acid-hydrolyzed and TEMPO-oxidized nanocellulose for reinforcing alginate fibers / [X. Shen, P. Huang, J. Chen та ін.]. // *BioResources*. – 2017. – №12. – C. 8180–8198
110. Partitioned airs at microscale and nanoscale: thermal diffusivity in ultrahigh porosity solids of nanocellulose / K.Sakai, Y. Kobayashi, T. Saito, A. Isogai. // *Scientific RepoRts*. – №6. – C. 20434.
111. Nanocelluloses in thin films, coating and plies for packiging applications: a review / [M. Hubbe, A. Farrer, T. Preeti та ін.]. // *BioResources*. – 2017. – №12. – C. 2143–2233.
112. Market projections of cellulose nanomaterial-enabled products – Part 1: Applications / J.Shatkin, T. Wegner, E. Bilek, J. Cowie. // *Tappi journal*. – 2014. – C. 9 – 16.
113. Synthesis of hydroxyapatite nanoparticles in presence of a linear polysaccharide / [H. Monreal Romero, J. Mora Ruacho, C. Martinez та ін.]. // *Journal of Materials*. – 2013. – C. 5.

114. Pego, M. F. F., Bianchi, M. L., & Yasumura, P. K. (2020). Nanocellulose reinforcement in paper produced from fiber blending. *Wood Science and Technology*. doi:10.1007/s00226-020-01226-w
115. Eriksen O. The use of microfibrillated cellulose produced from kraft pulp as strength enhancer in TMP paper / O. Eriksen, K. Syverud, O. Gregersen. // *Nord. Pulp Paper Res. J.* – 2008. – №23. – C. 299–304.
116. Ahola S. Cellulose nanofibrils – adsorption with poly(amideamine) epichlorohydrin studied by QCM-D and application as a paper strength additive / S. Ahola, M. Österberg, J. Laine. // *Cellulose*. – 2008. – №15. – C. 303–314.
117. The effect of MFC on the pressability and paper properties of TMP and GCC based sheets, / C.Hii, O. Gregersen, G. Chinga-Carrasco, O. Eriksen. // *Nord. Pulp Paper Res. J.* – 2012. – №27. – C. 388–396.
118. Effect of microfibrillated cellulose and fines on the drainage of kraft pulp suspension and paper strength / [T. Taipale, M. Österberg, A. Nykänen та ін.]. // *Cellulose*. – 2010. – №17. – C. 1005–1020.
119. Sehaqui H. Nanofibrillated cellulose for enhancement of strength in high-density paper structures / H. Sehaqui, Q. Zhou, L. Berglund. // *Nord. Pulp Paper Res. J.* – 2013. – №28. – C. 182–189.
120. Effects of bagasse microfibrillated cellulose and cationic polyacrylamide on key properties of bagasse paper / [S. Petroudy, K. Syverud, G. Chinga-Carrasco та ін.]. // *Carbohydrate Polymers*. – 2013.
121. Wernersson F. Cellulose nanofibrils: challenges and possibilities as a paper additive or coating material – a review / F. Wernersson, W. Gregersen, K. Suverud. // *Nordic Pulp and Paper Research Jornal*. – 2014. – №29. – C. 156 – 166.
122. Cellulose nanopaper structures of high toughness / [M. Henriksson, L. Berglund, P. Isaksson та ін.]. // *Biomacromolecules*. – 2008. – №9. – C. 1579–1585.

123. Syverud, K. Strength and barrier properties of MFC films / Syverud, K., Stenius, P.. // *Cellulose*. – 2009. – №16. – С. 75–85.
124. Lavoine N. Mechanical and barrier properties of cardboard and 3D packaging coated with microfibrillated cellulose / N. Lavoine, J. Bras, I. Desloges. // *J. Appl. Polym. Sci.*. – 2014. – №131. – 40106.
125. Ridgway C. Constructing NFC-pigment composite surface treatment for enhanced paper stiffness and surface properties / C. Ridgway, P. Gane. // *Cellulose*. – 2012. – №19. – С. 547–560.
126. Розробка екологічно більш чистих технологій одержання композиційних матеріалів на основі наноцелюлози, мікрокристалічної та оксицелюлози із вітчизняної рослинної сировини: звіт про НДР (остаточний) / Нац. тех. ун –т України «КПІ ім. І. Сікорського»; кер. В. А. Барбаш; викон.: О.В. Ященко [та ін.] Шифр теми 2002 п. Київ, 2019. 204 с
127. Методичні вказівки до лабораторних робіт з хімії рослинної сировини і целюлози для студентів спеціальності «Хімічна технологія переробки деревини і рослинної сировини» Укл. Антоненко Л.П., Дейкун І.М., Барбаш В.А., – К.: КПІ, 2003. – 71 с.
128. ГОСТ 11960 Полуфабрикаты волокнистые и сырье из однолетних растений для целлюлозно-бумажного производства. Метод определения лигнина
129. Development of technology of microcrystalline cellulose from hemp fibres / V.Barbash, M. Karakutsa, I. Trembus, O. Yaschenko.. // *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. – 2016. – №3. – С. 51–56.
130. Deykun I. Rapeseed straw as an alternative for pulping and papermaking / I. Deykun, V. Galysh, V. Barbash. // *Cellulose Chem. Technol.* – 2018. – №52. – С. 833–839.
131. TAPPI Test Methods. Atlanta, Georgia, Tappi Press – 2004
132. Трус І. М. Розробка маловідходних технологій демінералізації води для захисту водойм від забруднення : дис. канд. техн. наук : 21.06.01 / Трус Інна Миколаївна – Київ, 2015. – 257 с.

133. Poletto M. Native Cellulose: Structure, Characterization and Thermal Properties / M. Poletto, H. Júnior, A. Zattera. // Materials. – 2014. – №7. – С. 6105–6119.
134. ГОСТ 9105 Целлюлоза. Метод определения средней степени полимеризации
135. ДСТУ EN 20534:2005 Папір і картон. Визначення товщини і уявної щільності одиничного аркуша та в стосі (EN 20534:1993, IDT)
136. Електронний ресурс <https://www.iso.org/standard/75824.html>
137. Рузинов Л. П. Планирование эксперимента в химии и химической технологии: учебник / Л. П. Рузинов, Р. И. Слободчикова. Москва: Химия – 1980. – 280 с
138. Бондарь А. Планирование эксперимента в химии и химической технологии: учебник / А. Бондарь, Г. Статюха, И. Потяженко. – Киев: Выш. Шк, 1980. – 263 с..
139. Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей : Справ. изд. / [В. З. Бродский и др.]; Под ред. В. В. Налимова. - М. : Металлургия, 1982. – 751 с.
140. Статюха Г. О. Вступ до планування оптимального експерименту: навч. посіб./ Г. О. Статюха, Д.М.Складаний, О.С.Бондаренко. – К.:НТУУ «КПІ», 2011. – 124 с.
141. Ахназарова С. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии : учебное пособие / С. Ахназарова, В. Кафаров. – Москва: Высшая школа, 1985. – 327 с.
142. Репкин Н. Методы обработки результатов химического эксперимента : учебное пособие / Н. Репкин, С. Леванова, Ю. Дружинина. – Самара: Самарский государственный технический университет, 2012. – 107 с.
143. Удальцов В.А. Делигнификация древесины в системе гидроксида калия-изобутанол-вода в присутствии гидразина / В. А. Удальцов, К. С. Давляшин, Г. А. Пазухина [Текст] // Новые достижения в химии и



- химической технологии растительного сырья: материалы V Всероссийской конференции. 24 – 26 апреля 2012 г. / под ред. Н. Г. Базарновой, В. И. Маркина. – Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2012. – С. 71 – 72.
144. Барбаш В.А. Обґрунтування оцінки ефективності процесів делігніфікації рослинної сировини // Наукові вісті НТУУ «КПІ». – 2010. – № 5. – С. 146 – 151
145. Симкович Б.С. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты. / Б. С. Симкович, М. А. Зилберглейт, В. М. Резников // Химия древесины. – 1986. – № 3 – с. 34 – 38
146. Барбаш В.А. Методичні вказівки до виконання розрахунків кінетичних характеристик процесів делігніфікації рослинної сировини для студентів спеціальності “Хімічна технологія переробки деревини і рослинної сировини” / В.А. Барбаш, С.П. Примаков, І.М. Дейкун, І.В. Трембус. – К.: НТУУ «КПІ», 2000. – 27с
147. Непенин Ю.Н. Варка целлюлозы с различными органическими растворителями / Ю.Н. Непенин, Л.О. Мялицына, В.А. Жалина // Целлюлоза, бумага и картон. Обзор. Информация. Вып. 8. – М.: ВНИПИЭИЛеспром. – 1984. – 40 с
148. Спектр ЯМР ізобутилового спирту [Електронний ресурс] — Режим доступу:[http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct\\_frame\\_top.cgi](http://sdb.db.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi).
149. Давляшин К. С. Делигнификация древесины сосны гидроксидом калия в системе изобутанол-вода : дис. канд. техн. наук : 05.21.03 / Давляшин К. С. – Санкт Петербург, 2011. – 146 с.
150. Трембус І. Одержання солом'яної целюлози для хімічної переробки / І. Трембус, С. Сиротюк, С. Савченко. // Young Scientist. – 2017. – С. 753–756. ;

151. Одержання целюлози із соломи ріпаку окисно-органосольвентним способом делігніфікації Наукові вісті НТУУ «КПІ», 2010, № 2, с. 143-148 Пойда В.В., Дейкун І.М., Барбаш В..А.
152. Одержання солом'яних волокнистих напівфабрикатів пероцтовим способом делігніфікації Наукові вісті НТУУ «КПІ», 2010, № 3, с. 42-49. В.А. Барбаш, І.В. Трембус, О.С. Гапон, Шевченко В.М.
153. Peracetic acid pulp from annual plants (Advances in the chemistry, physics and technology of polysaccharides and lignin) Cellulose Chemistry and Technology, 2011, № 45 (9-10), p.613-618 (Румунія) Scopus Valerii Barbash, Vita Poyda, Irina Deykun
154. Preparation and properties of nanocellulose from peracetic flax pulp Journal of Scientific Research and Reports, 2017, 16(1), p. 1 – 10. Barbash V.A, Yashchenko O., Kedrovska A.
155. Obtaining of peracetic cellulose from oat straw for paper manufacturing Naukovi Visti NTUU KPI, 2017, № 5, p. 123-132 Zelenchuk T.V., Deikun I.M., Barbash V.A.
156. Спосіб одержання мікрокристалічної целюлози із волокон конопель / В. А. Барбаш, І. В. Трембус, С. В. Сиротюк. // Наукові вісті НТУУ "КПІ". – 2018. – №1. – С. 81–87.
157. Симхович Б. Исследование процесса делигнификации древесины водными растворами уксусной кислоты / Б. Симхович, М. Зильбергейт, В. Резников. // Химия древесины. – 1986. – №3. – С. 34–38.
158. Состав и связующие свойства лигнинов, полученных окислительной делигнификацией древесины пихты, осины и березы в среде уксусной кислоты / И. Г.Судакова, Б. Н. Кузнецов, Н. В. Гарынцева, И. В. Королькова. // Химия растительного сырья. – 2010. – №3. – С. 55 – 60.
159. Состав низкомолекулярных продуктов окислительной делигнификации древесины лиственницы в уксуснокислой среде / [Б. Н. Кузнецов, С. А. Кузнецова, В. Г. Данилов та ін.]. // Химия растительного сырья. – 2010. – С. 17–22.

160. Дайнеко И. П. Утилизация лигнинов: достижения, проблемы и перспективы / И. П. Дайнеко. // Химия растительного сырья. – 2012. – №1. – С. 5 – 20.
161. Zimmermann T. Cellulose fibrils for polymer reinforcement. / T. Zimmermann, E. Pöhler, T. // Geiger Advanced Engineering Materials. – 2004. – 9 – P. 754 – 761
162. Базарнова Н. Г., Карпова Е. В., Катраков И. Б. и др. Методы исследования древесины и ее производных / под ред. Н. Г. Базарновой. // Барнаул. – 2002. – С 160.
163. Hashaikh R. Acid mediated networked cellulose: Preparation and characterization. / R. Hashaikh, H. Abushammala. // Carbohydrate Polymers. – 2011. – №83. – P. 1088 – 1094.
164. Roman M. Effect of sulfate groups from sulfuric acid hydrolysis on the thermal degradation behavior of bacterial cellulose. / M. Roman, W. Winter. // Biomacromolecules. – 2004. – №5. – P. 1671 – 1677.
165. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from corn stover / L. A.Costa, A. F. Fonseca, F. V. Pereira, J. I. Druzian. // Cell. Chem. and Technol. – 2015. – №49. – С. 127—133..
166. Sugar Palm Nanofibrillated Cellulose Fibre Reinforced Sugar Palm Starch Nanocomposite. Part 1: Morphological, Mechanical and Physical Properties / R.Ilyas, S. Sapuan, M. Ishak, E. Zainudin. // BioResources. – 2017. – №12. – С. 8734—8754.
167. Lin N., Dufresne A. Surface chemistry, morphological analysis and properties of cellulose nanocrystals with gradiented sulfation degrees // Nanoscale. —2014. —6. —P.5384-5393
168. Effect of delignification on the physical, thermal, chemical, and structural properties of sugar palm fibre / R.Ilyas, S. Sapuan, M. Ishak, E. Zainudin. // BioResources. – 2017. – №12. – С. 8734—8754.

169. Preparation of Nanocellulose and its Potential Application // L. Jasmani, W. Thielemans. // Forest Research: Open Access. – 2018. – V 7. – № 3. – p 1 – 8.
170. ГОСТ 7377-85 - Бумага для гофрирования. Технические условия
171. A. B. Fall, A. Burman, and L. Wagberg, Cellulosic nanofibrils from eucalyptus, acacia and pine fibers, Nordic Pulp & Paper Research Journal, vol. 29, no. 1, pp. 176-184, 2014.
172. ГОСТ 9094-89. Бумага для печати офсетная. Технические условия
173. Kumar V. Roll-to-Roll Processing of Nanocellulose into Coatings / Kumar V. – Åbo Akademi University, 2018.
174. Nanofibrillated cellulose as an additive for recycled paper / [L. Viana, D. Potulski, G. Muniz та ін.]. // CERNE. – 2018. – №24. – С. 140–148. <https://doi.org/10.1590/01047760201824022518>
175. ГОСТ 9421-80 Картон тарный плоский склеенный. Технические условия (с Изменениями N 1, 2, 3)
176. ГОСТ 7420-89 - Картон для плоских слоёв гофрокартона
177. Mishra R. Materials chemistry and the futurist eco-friendly applications of nanocellulose: Status and prospect / R. Mishra, A. Sabu, S. Tiwari. // Journal of Saudi Chemical Society. – 2018. – №22. – С. 949–978. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2018.02.005>;
178. Charani P. Utilization of cellulose nanofibers and cationic polymers to improve breaking length of paper / P. Charani, M. Moradian. // Cellulose Chem Technol. – 2019. – №53. – С. 767–774. <http://dx.doi.org/10.35812/CelluloseChemTechnol.2019.53.75>
179. Методичні вказівки по виконанню лабораторного практикуму з дисципліни «Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» для студентів спеціальності «Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів» / укл.: В. А. Свідерський, В. Я. Круглицька, Л. І. Куш, А. П. Паславська та інші. – Київ, КПІ, 1997. – 75с.

180. Hisseine O. Influence of Cellulose Filaments on Cement Paste and Concrete / O. Hisseine, A. Omran, A. Tagnit-Hamou. // J. Mater. Civ. Eng. – 2018. – №30: 04018109 DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002287
181. Poveda, R. L. Carbon Nanofiber Reinforced Polymer Composites / R. L. Poveda, N. Gupta. – Springer Briefs in Materials. – 2016. – 98 p
182. Очищення високомінералізованих шахтних вод від сульфатів при використанні вапна та металічного алюмінію / І. М.Трус, В. М. Грабітченко, А. І. Петриченко, М. Д. Гомеля. // Екологічна безпека. – 2012. – С. 77 – 79.
183. Писарска, Б. Анализ условий получения  $H_2SO_4$  и  $NaOH$  из растворов сульфата натрия методом электролиза [Текст]/ Б. Писарска, Р. Дилевски // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – № 8. – С. 1311-1316.
184. Шаблій, Т. О. Електрохімічна переробка відпрацьованих розчинів, що утворюються при регенерації катіонітів [Текст]/ Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля, Е. М. Панов // Экология и промышленность. – 2010. – № 2. – С. 33-38.
185. Шаблій, Т. О. Електродіаліз розчину хлориду натрію з одержанням соляної кислоти та лугу [Текст]/ Т. О. Шаблій, В. В. Іванюк, М. Д. Гомеля // Вісник НТУУ «КПІ» Хімічна інженерія, екологія та ресурсозбереження. – 2011. – № 1 (II). – С. 67-71.
186. Голтвяницька, О. В. Видалення та розділення хлоридів і сульфатів при іонообмінному знесоленні води [Текст]/ О. В. Голтвяницька, Т. О. Шаблій, М. Д. Гомеля, С. С. Ставська // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2012. – № 1. – С. 40-44
187. Трус І. М. Отримання сірчаної кислоти при електрохімічній переробці елюатів, що містять сульфати / І. М. Трус, В. М. Грабітченко, М. Д. Гомеля. // Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774. – 2013. – №4. – С. 10 – 13.

188. Гомеля М. Д. Математичне моделювання кінетики процесу концентрування сірчаної кислоти при електрохімічній переробці сульфатвмісних елюатів / М. Д. Гомеля, І. М. Трус, І. А. Василенко. // Праці Одеського політехнічного університету. – 2015. – №1. – С. 146 – 151.
189. Непенин Ю. Н. Технология целлюлозы. В 3-х т. Т. II. Производство сульфатной целлюлозы: Учебное пособие для вузов.— 2-е изд. / Ю. Н. Непенин. – Москва: Лесная промышленность. – 600 с. – (1990). – (ISBN 5—7120—0266-3).
190. Осипенко Н. І. Конкурентоспроможність сульфатної целюлози для виготовлення паперу / Н. І. Осипенко. // Легка промисловість. – 2014. – С. 39 – 41.

## Додаток А

### Похибки вимірювання експериментальних значень одержання наноцелюлози із недеревної рослинної сировини

Таблиця А.1

Величина, що вимірюється	Одиниці вимірювання	Похибка		
		середньо-квадратича, $S$	результатів вимірювання, $\pm \Delta X$	відносна $E_x, \%$
Вихід після варіння ПОК	% від маси абс. сух. сировини	1,23	1,23	2,37
Вихід після лужної обробки	% від маси абс. сух. сировини	0,68	1,25	2,29
Щільність наноцелюлозних плівок	г/см <sup>3</sup>	0,0047	0,009	0,63
Прозорість	%	0,05	0,06	1,0
Опір роздиранню	Мн	7,45	7,46	0,62
Опір продавлюванню	кПа	4,99	5,74	0,63

## Додаток Б

### Рівняння і коефіцієнти кореляції отриманих графічних матеріалів

Таблиця Б.1

Результати математичної обробки отриманих графічних залежностей

Рису- нок	Кри- ва	Рівняння	Коефіцієнт кореляції, $R^2$
4.1	1	$y = 0,0025x + 0,9$	$R^2 = 0,9375$
	2	$y = -0,0013x^2 + 0,359x + 16,914$	$R^2 = 0,9382$
4.2	1	$y = 1E-06x^3 - 0,0004x^2 + 0,0259x + 0,7016$	$R^2 = 0,9954$
4.3	1	$y = -0,0056x + 1,57$	$R^2 = 0,6981$
	2	$y = 0,0164x^2 - 1,7843x + 76,2$	$R^2 = 0,9904$
4.4	1	$y = -4E-06x^3 + 0,0007x^2 - 0,0333x + 1,7237$	$R^2 = 0,9683$
4.9	a	$y = 5E-05x^4 - 0,0076x^3 + 0,4019x^2 - 8,9199x + 98,297$	$R^2 = 0,9962$
	б	$y = 9E-05x^4 - 0,0124x^3 + 0,6088x^2 - 12,12x + 97,801$	$R^2 = 0,9943$
4.20	1	$y = 0,0387x^2 - 2,6133x + 97,6$	$R^2 = 1$
	2	$y = 0,0302x^2 - 1,9467x + 85,7$	$R^2 = 1$
	3	$y = 0,0624x^2 - 3,8433x + 129,8$	$R^2 = 1$
	4	$y = 0,7567x + 20,883$	$R^2 = 0,996$
	5	$y = 1,11x + 16,517$	$R^2 = 0,9996$
	6	$y = -0,1056x^2 + 9,75x - 120$	$R^2 = 1$
4.21	1	$y = -0,0006x^2 + 0,0613x - 0,55$	$R^2 = 1$
	2	$y = 0,0002x^2 - 0,0157x + 1,38$	$R^2 = 1$
	3	$y = 0,006x + 0,8633$	$R^2 = 0,9838$
	4	$y = -0,0002x^2 + 0,017x + 0,71$	$R^2 = 1$



	5	$y = -0,0003x^2 + 0,0337x + 0,41$	$R^2 = 1$
	6	$y = 0,0013x + 0,9167$	$R^2 = 0,9231$
4.40	1	$y = 0,0033x + 1,1167$	$R^2 = 0,9868$
	2	$y = 0,0047x + 1,0667$	$R^2 = 0,9735$
	3	$y = 0,0027x + 1,2433$	$R^2 = 0,9796$

## Додаток В

### Математична обробка експериментальних даних одержання наноцелюлози з різних видів целюлози

Для отримання математичних моделей процесу одержання наноцелюлози з сульфатної вибіленої хвойної целюлози застосовували неповний план на кубі, робоча матриця планування якого наведена у табл. В.1.

Таблиця В.1

Концентрація кислоти, %	Тривалість гідролізу, хв	Температура, °С	Прозорість, %	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Модуль Юнга, ГПа
X <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>	X <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>3</sub>
60	60	60	66,5	1,305	3,95
40	60	60	41,5	0,935	7,9
60	30	60	46,5	0,915	1,95
40	30	60	38,5	1,145	5,55
60	60	20	35,5	1,215	4,05
40	60	20	28,5	0,855	5,1
60	30	20	41,5	1,195	2,55
40	30	20	34,5	0,805	3,65
50	60	60	53,5	1,1	5,05
50	30	20	43,5	1,025	3,15
60	45	60	62,5	1,28	1,65
40	45	20	21,5	0,695	3,475
60	60	40	51,5	1,22	2,25
40	30	40	59	1,235	4,05
50	45	40	56,5	1,28	0,855

Методом математичної обробки даних отримано наступні рівняння регресії. Для показника прозорості (Y<sub>1</sub>) рівняння має вигляд:

$$Y_1 = 55,64 + 5,575 X_1 - 1,125 X_2 + 7,952 X_3 + 2,01 X_1 X_2 + 2,26 X_1 X_3 + 4,2685 X_2 X_3 - 3,245 X_1^2 + 1,25 X_2^2 - 12,2454 X_3^2$$

Для показника щільності (Y<sub>2</sub>) рівняння має вигляд:

$$Y_2 = 1,249 + 0,112 X_1 - 0,0022 X_2 + 0,055 X_3 + 0,067 X_1 X_2 - 0,08 X_1 X_3$$

$$+0,0099 X_2X_3 - 0,0294 X_1^2 - 0,044 X_2^2 - 0,1369 X_3^2$$

Для модуля Юнга ( $Y_3$ ) рівняння регресії має вигляд:

$$Y_3 = 1,097 - 1,309 X_1 + 0,76 X_2 + 0,4306 X_3 - 0,007 X_1X_2 - 0,644 X_1X_3 + 0,205 X_2X_3 + 0,625 X_1^2 + 1,3126 X_2^2 + 1,362 X_3^2$$

Виконавши багатокритеріальну оптимізацію за методом бажаності Харрінгтона, отримали такі значення факторів оптимізації: концентрація кислоти ( $x_1$ ) – 43,4 %, тривалість гідролізу ( $x_2$ ) – 60 хв, температура гідролізу ( $x_3$ ) – 58 °С.

Таблиця В.2

**Робоча матриця планування одержання наноцелюлози з  
органосольвентної пшеничної целюлози**

№ п/п	План експерименту					
	$X_1$ – тривалість гідролізу, хв	$X_2$ – температура гідролізу, °С	$X_3$ – концентрація сульфатної кислоти, %	$X_4$ – тривалість УЗ, хв	$Y_1$ — міцність на розрив, МПа	$Y_2$ – оптична прозорість, %
1	90	60	50	60	195	87,6
2	30	60	50	60	120	76
3	90	40	50	60	105	70
4	30	40	50	60	67	67
5	90	60	43	60	68	72
6	30	60	43	60	63	70
7	90	40	43	60	124	36
8	30	40	43	60	80	42
9	90	60	50	30	103	76
10	30	60	50	30	67	66
11	90	40	50	30	78	60
12	30	40	50	30	44	56
13	90	60	43	30	45	39
14	30	60	43	30	43	44
15	90	40	43	30	71	13
16	30	40	43	30	56	4

Методом математичної обробки даних повного факторного експерименту отримано наступні експериментально-статистичні моделі процесу одержання наноцелюлози з органосольвентної солом'яної целюлози

Для для міцності на розрив:

$$Y_1 = 83,06 + 15,56 X_1 + 4,938 X_2 + 14,31 X_3 + 19,69 X_4 + 0,813 x_1x_2 + 7,313 x_1x_3 + 4,68 x_1x_4 + 18,938 x_2x_3 + 3,81 x_2x_4 + 4,587 x_3x_4$$

для оптичної прозорості:

$$Y_2 = 54,9 + 1,787 X_1 + 11,413 X_2 + 14,913 X_3 + 10,163 X_4 + 0,537 x_1x_2 + 1,787 x_1x_3 - 0,463 x_1x_4 - 4,838 x_2x_3 - 0,088 x_2x_4 - 4,838 x_3x_4$$

Для знаходження оптимальних значень технологічних параметрів процесу одержання наноцелюлози із солом'яної целюлози у роботі проведено розв'язок задачі багатокритеріальної оптимізації, яка вирішується із застосуванням функції бажаності Харрінгтона. Значення найкращих і найгірших для кожного з показників, які характерні для детермінованих умов дослідження, мають такі значення:

для  $Y_1$  — міцність на розрив: краще – 175, а гірше – 33 одиниці

для  $Y_2$  – оптична прозорість: краще – 85 %, а гірше – 8 %.

Визначене за детермінованих умов компромісне рішення, яке відповідає оптимальним умовам проведення процесу, характеризується наступними значеннями показників: тривалість гідролізу 90 хв, температура – 60 °С, концентрація сульфатної кислоти – 43 %, тривалість УЗ обробки – 60 хв. При цьому значення узагальненої функції бажаності Харрінгтона становить 0,801, що відповідає показнику «високий» за шкалою бажаності.

Для отримання математичних моделей процесу одержання наноцелюлози з органосольвентної льняної целюлози проводили неповний план на кубі, робоча матриця планування якого наведена у табл. В. 3

Таблиця В.3

**Робоча матриця планування одержання наноцелюлози з  
органосольвентної льняної целюлози**

$X_1$ – Тривалість гідролізу, хв	$X_2$ – темпе- ратура, °C	$X_3$ – концен- трація кислоти, %	$X_4$ – УЗ обробка, хв	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Прозорість, %
90	40	50	60	1,55	78
30	60	50	60	1,1	67
90	20	50	60	0,87	35
30	20	50	60	0,8	30
90	60	43	60	0,9	45
30	60	43	60	0,7	42
90	20	43	60	0,9	34
30	20	43	60	0,67	28
90	60	50	30	1,4	76
30	60	50	30	1,15	66
90	20	50	30	0,87	43
30	20	50	30	0,86	37
90	60	43	30	1,25	73
30	60	43	30	1,4	68
90	20	43	30	0,9	37
30	20	43	30	0,85	32
60	40	46,5	45	1	40
60	20	43	30	0,75	32
60	60	50	60	1,52	70
30	40	43	30	0,9	50
90	40	50	60	1,96	72
30	20	46,5	30	0,7	60
90	60	46,5	60	1,1	54
30	20	43	45	0,5	38
90	60	50	45	0,75	56

Методом математичної обробки даних експерименту отримано наступні експериментально-статистичні моделі процесу одержання наноцелюлози з органосольвентної льняної целюлози

Для щільності:

$$Y_1 = 0,93 + 0,083 X_1 + 0,157 X_2 + 0,1 X_3 - 0,014 X_4 + 0,016 X_1 X_2 + 0,02 X_1 X_3 + 0,041 X_1 X_4 + 0,46 X_2 X_3 - 0,05 X_2 X_4 + 0,071 X_3 X_4 - 0,103 X_1^2 - 0,330 X_2^2 + 0,072 X_3^2 + 0,424 X_4^2.$$

Оцінка адекватності моделі становить 0,550043, що свідчить про достовірність отриманої моделі

Для оптичної прозорості

$$Y_2 = 43,39 + 1,415 X_1 + 12,748 X_2 + 5,0816 X_3 - 4,3627 X_4 + 0,861 X_1 X_2 + 1,236 X_1 X_3 + 0,361 X_1 X_4 + 3,236 X_2 X_3 - 1,388 X_2 X_4 + 3,486 X_3 X_4 + 6,107 X_1^2 - 4,143 X_2^2 - 5,392 X_3^2 + 10,107 X_4^2.$$

Оцінка адекватності моделі становить 0,489406 що свідчить про достовірність отриманої моделі.

Оптимізація процесу одержання наноцелюлози з льняної целюлози за метом бажаності Харрінгтона, показала, що оптимальними умовами є тримавалість гідролізу 75 хв, температура 48 °С, концентрація кислоти 43 %, тривалість ультразвукової обробки 30 хв. При цьому значення узагальненої функції бажаності Харрінгтона становить 0,5801, що відповідає показнику «задовільний» за шкалою бажаності.

Для отримання математичних моделей процесу одержання наноцелюлози з органосольвентної целюлози з кенафу проводили неповний план на кубі, робоча матриця планування якого наведена у табл. В. 4

**Робоча матриця планування одержання наноцелюлози з  
органосольвентної целюлози з кенафу**

$X_1$ – Тривалість гідролізу, хв	$X_2$ – темпе- ратура, °C	$X_3$ – концен- трація кислоти, %	$X_4$ – УЗ обробка, хв	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Прозорість, %
90	60	50	60	1,45	77,5
30	60	50	60	1,15	48,1
90	20	50	60	1	40,7
30	20	50	60	0,6	22,3
90	60	43	60	1,39	75
30	60	43	60	1,23	58
90	20	43	60	1	37,9
30	20	43	60	0,6	20
90	60	50	30	1,39	71
30	60	50	30	1,15	48,1
90	20	50	30	0,96	35,5
30	20	50	30	0,5	19,5
90	60	43	30	1,24	71,4
30	60	43	30	1,1	43
90	20	43	30	0,9	32,6
30	20	43	30	0,5	15
60	40	46,5	45	1,2	59
60	20	43	30	0,7	22,4
60	60	50	60	1,3	75,1
30	40	43	30	0,87	27
90	40	50	60	1,33	71,5
30	20	46,5	30	0,5	17,2
90	60	46,5	60	1,4	76,2
30	20	43	45	0,5	15,3
90	60	50	45	1,45	72,3

Методом математичної обробки даних експерименту отримано наступні експериментально-статистичні моделі процесу одержання наноцелюлози з органосольвентної целюлози з кенафу.

для щільності:

$$Y_1 = 1,175 + 0,1614 X_1 + 0,2547 X_2 + 0,019 X_3 + 0,0408 X_4 - 0,054 X_1 X_2 + 0,0157 X_1 X_3 - 0,0017 X_1 X_4 + 0,0044 X_2 X_3 - 0,0030 X_2 X_4 - 0,0205 X_3 X_4 -$$

$$0,0257 X_1^2 - 0,1130 X_2^2 + 0,0157 X_3^2 + 0,0157 X_4^2.$$

Оцінка адекватності моделі становить 0,079692662, що свідчить про достовірність отриманої моделі

для оптичної прозорості

$$Y_2 = 57,86 + 10,84 X_1 + 16,9153 X_2 + 1,732 X_3 - 3,7098 X_4 + 1,5955 X_1 X_2 + 0,2205 X_1 X_3 - 0,2794 X_1 X_4 - 1,091 X_2 X_3 - 0,2830 X_2 X_4 - 1,04198 X_3 X_4 - 6,6567 X_1^2 - 6,4067 X_2^2 - 1,1567 X_3^2 + 0,8682 X_4^2.$$

Оцінка адекватності моделі становить 0,2234551, що свідчить про достовірність отриманої моделі.

Оптимізація процесу одержання наноцелюлози з льняної целюлози за метом бажаності Харрінгтона, показала, що оптимальними умовами є тримавалість гідролізу 90 хв, температура 60 °С, концентрація кислоти 43 %, тривалість ультразвукової обробки 60 хв. При цьому значення узагальненої функції бажаності Харрінгтона становить 0,6395, що відповідає показнику «задовільний» за шкалою бажаності.

З метою одержання математичних залежностей вихідних показників якості наноцелюлозних прозорих плівок із целюлози з міскантусу від основних технологічних параметрів процесу одержання наноцелюлози проведено серію досліджень не повного плану на кубі, робоча матриця якого наведено в таблиці В.5.

Таблиця В. 5

**Робоча матриця планування одержання наноцелюлози з  
органосольвентної целюлози з міскантусу**

Концентрація кислоти, %	Тривалість гідролізу, хв	Температура, °С	Прозорість, %	Щільність, г/см <sup>3</sup>	Модуль Юнга, ГПа
$X_1$	$X_1$	$X_1$	$Y_1$	$Y_2$	$Y_3$
60	60	60	66,5	1,305	3,95
40	60	60	41,5	0,935	7,9
60	30	60	46,5	0,915	1,95



Продовження таблиці В. 5					
40	30	60	38,5	1,145	5,55
60	60	20	35,5	1,215	4,05
40	60	20	28,5	0,855	5,1
60	30	20	41,5	1,195	2,55
40	30	20	34,5	0,805	3,65
50	60	60	53,5	1,1	5,05
50	30	20	43,5	1,025	3,15
60	45	60	62,5	1,28	1,65
40	45	20	21,5	0,695	3,475
60	60	40	51,5	1,22	2,25
40	30	40	59	1,235	4,05
50	45	40	56,5	1,28	0,855

Методом математичної обробки даних отримано наступні рівняння регресії. Для показника щільності ( $Y_1$ ) рівняння має вигляд:

$$Y_1 = 1,2629 + 0,0667 X_1 + 0,081 X_2 + 0,052 X_3 - 0,072 X_1 X_2 - 0,0046 X_1 X_3 + 0,0078 X_2 X_3 - 0,04990 X_1^2 - 0,0074 X_2^2 - 0,0099 X_3^2$$

Для міцності на розрив ( $Y_2$ ) рівняння регресії має вигляд:

$$Y_2 = 53,08 + 7,515 X_1 + 3,105 X_2 + 6,755 X_3 - 9,7148 X_1 X_2 + 1,2101 X_1 X_3 + 1,31 X_2 X_3 - 12,4287 X_1^2 + 5,3212 X_2^2 - 7,2462 X_3^2$$

Для показника прозорості ( $Y_3$ ) рівняння має вигляд:

$$Y_3 = 52,7851 + 6,2475 X_1 + 16,6075 X_2 + 5,4575 X_3 - 1,8518 X_1 X_2 + 1,1231 X_1 X_3 - 1,6268 X_2 X_3 - 1,8129 X_1^2 - 2,4629 X_2^2 - 0,1879 X_3^2$$

Оптимізація процесу одержання наноцелюлози з целюлози з міскантусу за метом бажаності Харрінгтона, показала, що оптимальними умовами є тримавалість гідролізу 76 хв, температура 60 °С, тривалість ультразвукової обробки 60 хв. При цьому значення узагальненої функції бажаності Харрінгтона становить 0,75, що відповідає показнику «добре» за шкалою бажаності.

## Додаток Г

**ЗАТВЕРДЖУЮ**

**КЕРІВНИК**

**ТОВ “ДРИЛІНГ ЕДВАЙЗЕР”**

\_\_\_\_\_ **Т. Ш. ТУРГУНОВ**

« \_\_ » \_\_\_\_\_ 2019 р.

## **А К Т**

### **виготовлення і випробування лабораторних зразків цементного тіста з додаванням наноцелюлози із недеревної рослинної сировини**

Ми, що нижче підписалися, представники Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» к.х.н., доцент Барбаш В.А. і м.н.с. Ященко О.В. та представники ТОВ “ДРИЛІНГ ЕДВАЙЗЕР” завідуючий лабораторією ТОВ “ДРИЛІНГ ЕДВАЙЗЕР” Голуб’ятников Б.І. та інженер-лаборант Лук’янчук В.П., склали цей акт про те, що за розробленою співробітниками університету технологією з недеревної рослинної сировини у лютому - травні 2019 року в лабораторії кафедри екології та технології рослинних полімерів КПІ ім. Ігоря Сікорського виготовлено експериментальну партію наноцелюлози для додавання до складу цементного тіста.

Підставою для виготовлення лабораторних зразків цементного тіста з додаванням наноцелюлози із недеревної рослинної сировини є технічне завдання на науково-дослідну роботу № 2002-п «Розробка екологічно більш чистих технологій одержання композиційних матеріалів на основі наноцелюлози, мікрокристалічної та оксицелюлози із вітчизняної рослинної сировини».

Виготовлення і дослідження лабораторних зразків цементного тіста з додаванням наноцелюлозної суспензії проводили в лабораторії ТОВ “ДРИЛІНГ ЕДВАЙЗЕР”. Для одержання зразків цементного тіста проводили замішування портландцементу марки 500 з додаванням розчину наноцелюлози, в який добавляли попередньо розраховану кількість води.

У процесі виготовлення лабораторних зразків цементного тіста отримано по 10 балочок розміром 40x40x160 мм з різним вмістом наноцелюлози. Одержані зразки цементного тіста досліджували на такі показники, як: нормальна густина та термін тужавлення, міцності на стиск.

Випробування експериментальних зразків балочок цементного тіста проводили згідно з вимогами ГОСТ 310.1-76 «Цементы. Методы испытаний. Общие положения». Результати випробувань одержаних зразків цементу з додаванням наноцелюлози із недеревної рослинної сировини наведено у таблиці.

Таблиця – Фізико-механічні показники зразків цементного тіста з додаванням наноцелюлози з недеревної рослинної сировини

Вміст наноцелюлози, мас. %	Нормальна густина, %	Термін тужавлення, год-хв		Міцність на стиск, МПа	
		початок	кінець	2 доби	28 діб
0,00	30,0	0-11	3-18	30,7	41,4
0,05	26,0	0-12	2-24	32,6	45,6
0,10	25,0	0-21	2-37	39,1	56,7

У результаті проведених досліджень встановлено, що використання наноцелюлози з недеревної рослинної сировини у кількості 0,1 % від маси цементного тіста зменшує кількість води, яка необхідна для замішування цементного тіста, і прискорює процес тверднення, що призводить до збільшення міцності на стиск цементних зразків на 29,6% і 37% після 2 та 28 діб тверднення, відповідно.

### Висновок

Наноцелюлозу із недеревної рослинної сировини можна рекомендувати до застосування у складі цементів, бетонів і будівельних сумішей як водоредуктор і прискорювач тверднення цементу, та як речовину, яка скорочує інтервал між початком та закінченням терміну тужавлення, що є важливим показником тампонажних цементів або ремонтних сумішей.

Від ТОВ “ДРИЛІНГ ЕДВАЙЗЕР”

Від КПІ ім. Ігоря Сікорського

завідуючий лабораторією  
\_\_\_\_\_ Голуб’ятников Б.І.

доцент  
\_\_\_\_\_ Барбаш В.А.

Інженер-лаборант  
\_\_\_\_\_ Лук’янчук В.П.

м.н.с.  
\_\_\_\_\_ Яценко О. В.

## Додаток Д

### Техніко-економічне обґрунтування одержання целюлози органосольвентним способом делігніфікації

Д. 1 Техніко-економічне обґрунтування виробництва целюлози в середовищі ізобутанолу

За умов, що вихід целюлози із рослинної сировини після варіння становить 51 % від маси абс. сух. сировини (див. п. 3.1. розділу 3), вихід вибіленої органосольвентної солом'яної целюлози з урахуванням втрат лігніну і целюлози у процесі вибілювання, який становить приблизно 3,5 %, складатиме:

$$55 \times 0,965 = 53,1 \text{ \% від маси абс. сух. целюлози.}$$

Витрати січки соломи на 1 т повітряно сухої целюлози визначаємо за формуло:

$$P = \frac{880 \cdot 100}{b}, \quad (\text{Д. 1})$$

де  $P$  – витрати січки соломи, кг;

880 – вміст абс. сух. целюлози у пов. сух., кг/т;

$b$  – вихід целюлози із рослинної сировини, %.

Для варіння в середовищі ізобутанолу витрати січки будуть становити:

$$P = \frac{880 \cdot 100}{53,1} = 1657,2 \text{ кг абс. сух. січки пшеничної соломи.}$$

Для порівняння приймаємо, що вихід сульфатної целюлози з вищим вмістом лігніну (близько 8 %) після варіння складає 49,5 % [189], очікувано, що для одержання целюлози з вмістом лігніну близьким до целюлози отриманої в середовищі ізобутанолу вихід буде суттєво нижчим, приймемо його за 45 %. Враховуючи втрати волокна під час киснево-лужному вибілюванні – 5,0 %, вихід із деревини вибіленої сульфатної целюлози буде становити:

$$B \text{ САЦ цел-зи} = 45 \times 0,95 = 42,75 \%,$$

а витрати деревини на 1 т целюлози будуть становити:

$$P = \frac{880 \cdot 100}{42,75} = 2058,5 \text{ кг абс. сух. сировини,}$$

що на 24,2 % більше ніж для пшеничної соломи в середовищі ізобутанолу. Враховуючи те, що вартість 1 т неокореної деревини приблизно становить 2340,00 грн, що на 37 % більше вартості 1 т пшеничної соломи, то собівартість солом'яної органосольвентної целюлози буде значно нижчою.

Беручи до уваги те, що вартість 1 т вибіленої листяної сульфатної целюлози закордонного виробництва складає 1100 \$ США [190], або за курсом Національного банку України (НБУ) станом на 26.02.2020 року

$$B \text{ (САЦ ц-зи)} = 1092 \times 24,30 = 26535,6 \text{ грн/т.}$$

Розрахуємо приблизну вартість 1 тони виробництва органосольвентної целюлози

Реагенти	Кількість, кг	Вартість 1 кг, грн	Загальна вартість, грн	Вартість у міжнародній валюті, дол. США
Пшенична солома	1657	1,7	2817	112,6
Ізобутиловий спирт	4971	26,68	133222,8	5482,4
гідразин	30,6	180,0	5508	226,7
Гідроксид калію	20,4	32	652,8	26,9
Вода	4971	0,01182	58,75	2,4
Загальна сума витрат				5850,9

За даними результатів ЯМР після перегонки ізобутилового спирту на наступне варіння можна повернути 96,5 % варильного компоненту, отже на наступне варіння 1 тони целюлози витрати ізобутанолу становитимуть 4797 кг – відпрацьованого розчину та 174 кг нового ізобутанолу.

Розрахуємо вартість наступної тони целюлози:

Для наступного варіння можливе використання відпрацьованого варильного розчину ізобутилового спирту, який є найбільш коштовним компонентом.

	Кількість, кг	Вартість 1 кг, грн	Загальна вартість, грн	Вартість у міжнародній валюті, дол. США
Пшенична солома	1657	1,7	2817	112,6
Ізобутиловий спирт	174	26,68	4 641,9	191
гідразин	30,6	180	5508	226,7
Гідроксид калію	20,4	32	652,8	26,9
вода	4971	0,001182	58,75	2,4
Витрати на утилізацію щолоків			2000	82,3
Загальна сума витрат			15678	642,3

Використання повторного варильного розчину дозволяє зберегти 90 % коштів, що використовуються на придбання реактивів.

Отримання целюлози за запропонованим способом є конкурентно спроможним, враховуючи його екологічну безпечність та можливість регенерації чорного щолоку, а також використання замість кошовної деревини, стебла однорічних рослин.